

Kinetische Untersuchungen zur Triplett-Triplett-Annihilation an der verzögerten Fluoreszenz von Pyren in flüssigen Lösungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
HANS BERNHARD
aus Zürich und Pfungen (Kt. Zürich)

Begutachtet von Prof. Dr. Hanns Fischer

1980

Zürich 1979
Zentralstelle der Studentenschaft

Kinetische Untersuchungen
zur Ctriplet-Triplett-Annihilation
an der verzögerten Fluoreszenz
von Pyren in flüssigen Lösungen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Kinetische Untersuchungen zur Triplett-Triplett-Annihilation an der verzögerten Fluoreszenz von Pyren in flüssigen Lösungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
HANS BERNHARD
aus Zürich und Pfungen (Kt. Zürich)

Begutachtet von Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1979
Zentralstelle der Studentenschaft

Kleinere Untersuchungen
zur Theorie der
an der Universität
von Leyden im
Jahre 1811

Verlag von

W. J. G. B. J. G.

in Amsterdam



1811

in Amsterdam

Verlag von

W. J. G. B. J. G.

in Amsterdam

Meiner Frau gewidmet,
die mir das Studium ermöglichte.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.

HEINRICH LABHART †

auf dessen Anregung Teile dieser Arbeit entstanden,
danke ich für seine wertvollen Beiträge und das Wohl-
wollen.

Herrn Professor Dr.

HANNS FISCHER ,

der nach dem Tode von Prof. Labhart die Leitung die-
ser Dissertation übernommen hat, möchte ich an dieser
Stelle für seine stete Bereitschaft zur Diskussion
und seine wertvollen Anregungen danken.

Mein Dank gehört ferner den Herren Dr. J.-L. Metzger,
Diametal AG, Biel, und Dr. B. Nickel, Göttingen, die
mir bei der Abklärung der Donor-Akzeptor-Systeme mit
Rat und Tat beistanden.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	Seite
1. Einleitung	9
2. Theoretische Grundlagen	14
2.1. Die Kinetik der Triplet-Triplet-Annihilation	14
2.2. Beziehungen zwischen Messgrößen und Modellparametern	18
2.3. Reaktionssystem	21
3. Experimentelles und Auswertung	22
3.1. Probenherstellung und Chemikalien	22
3.2. Apparatur	23
3.2.1. Allgemeines	23
3.2.2. Probenhalterung und Geometrie der Messzelle	26
3.2.3. Beobachtungsoptik	29
3.2.4. Unterbrechersystem	31
3.2.5. Kühlsystem	32
3.2.6. Elektronischer Teil der Apparatur	32
3.2.6.1. Aufnahme von Lumineszenzspektren	32
3.2.6.2. Messung von zeitlich aufgelösten Signalen	34
3.3. Auswertung von Hilfsmessungen	34
3.3.1. Auswertung der Abklingkurven	34
3.3.1.1. Der zeitliche Verlauf der Triplettkonzentration	34
3.3.1.2. Bestimmung von k_1 und β_0	35
3.3.1.3. Berechnung von $I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$ aus den Randbedingungen	38
3.3.1.4. Bestimmung des Zeitnullpunktes	40
3.3.2. Hilfsmessungen	40
3.3.2.1. Bestimmung des Übertragungsfaktors f_{FL}	40
3.3.2.2. Berechnung der totalen Emission	41
3.3.2.3. Messung der absorbierten Intensität I_A	42
3.3.2.4. Werte für ϕ_{ST}	43
3.4. Messung der Diffusionskoeffizienten	45

4. Resultate	47
4.1. Messung und Auswertung der Abklingkurven	47
4.1.1. Vorgehen bei Aufnahme einer Messserie	47
4.1.2. Messresultate	48
4.1.3. Vertrauensgrenzen	55
4.2. Bestimmung von k_D	56
4.2.1. Diffusionskoeffizienten	56
4.2.2. Der Annihilationsabstand (Reaktionsabstand)	61
4.3. Annihilationsparameter	64
5. Diskussion	67
5.1. Verträglichkeit mit dem Modell	67
5.2. Über Singulettzustände desaktivierender Anteil	69
5.3. Zur Rolle von Ionen bei der Triplett-Triplett-Annihilation	70
5.4. Vergleich mit Literaturwerten	71
6. Untersuchungen zur Photochemie des Systems	73
6.1. Phänomenologie	73
6.2. Untersuchungen an Donor-Akzeptor-Systemen	75
6.3. Einfluss von Photoionen auf die Triplett-kinetik	76
7. Zusammenfassung	80
8. Literaturverzeichnis	81

1. EINLEITUNG

Pyrenmoleküle ($C_{16}H_{10}$, I) kehren nach optischer Anregung unter anderem unter Emission von Fluoreszenzlicht in den elektronischen Grundzustand zurück. Zeitauflösende Messungen haben gezeigt, dass in sauerstofffreien flüssigen Lösungen bei Zimmertemperatur der grösste Teil der Fluoreszenz spontan mit einer



Lebensdauer von 300-500 ns [1] erfolgt, während ein kleinerer Anteil eine wesentlich grössere Lebensdauer von 1-10 ms aufweist. Die spontane Fluoreszenz wird auf Übergänge der bei der Anregung direkt entstehenden angeregten Singulettmoleküle S^* in den Grundzustand zurückgeführt, die langlebige verzögerte Fluoreszenz dagegen auf Triplett-Triplett-Annihilation. Hierunter versteht man folgenden Prozess: Nach der Anregung gehen Moleküle aus dem angeregten Singulettzustand S^* in den Triplettzustand über. Die Triplettmoleküle zerfallen partiell durch Quenchprozesse nach einer Kinetik pseudoerster Ordnung zu Grundzustandsmolekülen; partiell bilden zwei Triplettmoleküle bei Zusammentreffen angeregte Singulettmoleküle zurück, die ihrerseits rasch durch Fluoreszenz desaktivieren. Damit wird die Kinetik der verzögerten Fluoreszenz wesentlich durch die relativ lange Lebensdauer der Triplettmoleküle bestimmt. Die Intensität der zu einem gegebenen Zeitpunkt auftretenden verzögerten Fluoreszenz ist proportional zum Quadrat der Triplettkonzentration. Bei intermittierender Anregung mit Perioden im Millisekundenbereich führt dieses Fluoreszenzverhalten zu dem in Abb. 1 skizzierten Zeitverlauf der Fluoreszenzintensität.

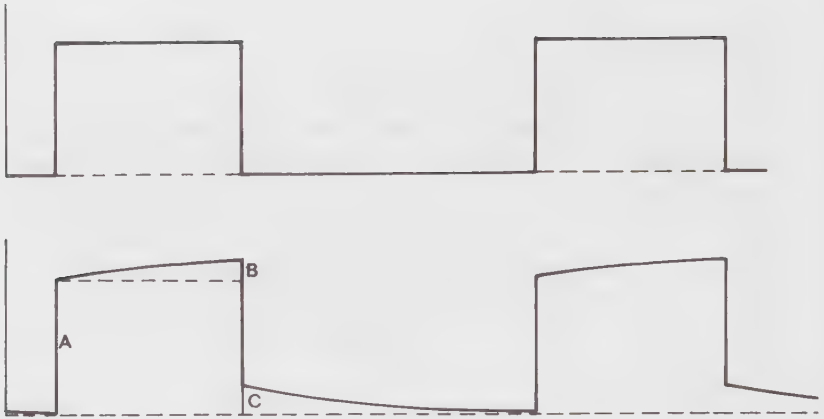
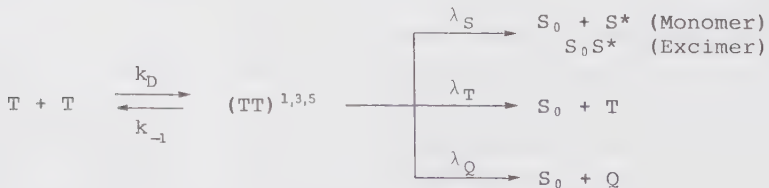


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf des Fluoreszenzsignals bei periodisch unterbrochener Anregung
 oben: Anregung
 unten: zugehöriges Fluoreszenzsignal
 A: spontane Fluoreszenz
 B: verzögerte Fluoreszenz während der Hellperiode
 C: verzögerte Fluoreszenz während der Dunkelperiode

In dieser Arbeit wird die Kinetik der verzögerten Fluoreszenz von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur untersucht. Ausserdem wird das Verhältnis von verzögerter zu spontaner Fluoreszenz an den gleichen Systemen gemessen. Anhand der Resultate wird ein von Lendi, Gerber und Labhart [2] entwickeltes Modell zur quantitativen Beschreibung der Triplet-Triplett-Annihilation überprüft. Es führt den Annihilationsvorgang auf folgendes Reaktionsschema zurück:



Schema 1: Kinetisches Schema der Triplet-Triplett-Annihilation nach Lendi-Gerber-Labhart [2]

Zwei Triplettts bilden mit der diffusionskontrollierten Reaktionskonstanten k_D lockere Paarzustände der Multiplizität 1 (Singulett), 3 (Triplett) und 5 (Quintett) [3],[4]. Diese Paarzustände können wieder dissoziieren (Konstante k_{-1}) oder je nach ihrer Multiplizität mit den Geschwindigkeitskonstanten λ_S , λ_T und λ_Q zu Produktzuständen weiterreagieren.

Singulettpaarzustände liefern dabei zwei Produktzustände: $S_0 + S^*$, d.h. ein Molekül im Grundzustand und eines in einem angeregten Singulettzustand (Monomeres), und S_0S^* , d.h. ein Excimeres. Aus diesen Singulettzuständen erfolgt die Emission der oben erwähnten verzögerten Fluoreszenz. Über das Verhältnis, in welchem verzögerte Monomeren- zu Excimerenfluoreszenz zueinander entstehen, existiert eine umfangreiche Literatur [2] - [14]. Im oben erwähnten Modell von Lendi-Gerber-Labhart [2] wird es durch die relative Orientierung der beiden annihilierenden Triplettts bestimmt und ist für die Kinetik der Triplett-Triplett-Annihilation ohne Bedeutung. Monomer- und Excimerproduktzustand werden deshalb im folgenden immer gemeinsam behandelt; die Summe der kinetischen Konstanten für ihre Bildung sei λ_S .

Der Triplettkanal (Reaktionskonstante λ_T) liefert als Produktzustand $S_0 + T$, d.h. ein Molekül im Grundzustand und eines in einem angeregten Triplettzustand. Über diesen Kanal wird also wieder ein Triplett zurückgebildet. Daraus ist ersichtlich, dass die Triplettmoleküle infolge der Paarbildung nicht vollständig verschwinden können, und dass die Reaktionskonstante für die Termination der Triplettts sicher kleiner als $2 \cdot k_D$ sein wird.

Der Quintettkanal liefert $S_0 + Q$, d.h. ein Molekül im Grundzustand und eines im Quintettzustand, und ist sehr wenig erforscht. Berechnungen von Krishna [3] und Naqvi [5] ergaben, dass die Quintettpaarzustände dissoziativ sein müssten. Dies würde sich darin äussern, dass k_{-1} (Schema 1) für Quintett-

paarzustände gross sein sollte, also ein Teil der Tripletts wieder zurückgebildet würde, was eine weitere Verkleinerung der Annihilationskonstanten bewirken müsste. Durch Zumischung ionischer Zustände könnten allerdings die Quintettpaarzustände wieder leicht bindend werden, so dass der Zerfall in $S_0 + Q$ doch offenstünde. Aus der Deutung der Abhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz von einem angelegten Magnetfeld [15] weiss man, dass λ_Q nicht gleich null gesetzt werden darf. Dies spricht für leicht bindende Quintettpaarzustände.

Zur vollständigen Diskussion der Kinetik des Annihilationsvorganges ist nun Schema 1 noch durch Angabe der Desaktivierungsmöglichkeiten der Paarzustände zu erweitern.

Nicht alle Singulettproduktzustände $S_0 + S^*$ und S_0S^* emittieren verzögert Fluoreszenzquanten, ein Teil führt durch Inter-system-Crossing zu Triplettsproduktzuständen (Konstante k_{ST}). Auch dieser Vorgang verkleinert die Annihilationskonstante. Die Triplettsproduktzustände dagegen können, da sie energetisch sicher tiefer als Singulett- und Quintettproduktzustände liegen, kaum in jene übergehen. Für sie bleibt nur monomolekulare Desaktivierung durch Quenchung und erneute Teilnahme am Annihilationsprozess. Über energetische Lage und Desaktivierungsmöglichkeiten von Quintettmolekülen ist nichts bekannt. Am wahrscheinlichsten ist Intersystem-Crossing zum Triplettszustand (Konstante k_{QT}) [15]; entsprechende Übergänge in den angeregten Singulettzustand (Konstante k_{QS}) oder in den Grundzustand (Konstante k_{QG}) können aber auch nicht ausgeschlossen werden. Welcher dieser möglichen Wege schliesslich eingeschlagen wird, kann nur durch Beobachtung der beiden anderen Produktzustände ermittelt werden. Ein Übergang in den angeregten Singulettproduktzustand ergäbe einen vergrösserten Anteil an verzögerter Fluoreszenz. Andererseits ändert das wahrscheinlichere Intersystem-Crossing der Quintettmoleküle in den Triplettszustand die bimolekulare Reaktionskonstante.

Detaillierte Aussagen zu dieser offenbar komplexen Kinetik der Triplett-Triplett-Annihilation sollten sich durch Messungen der Zeitabhängigkeit der Konzentrationen der verschiedenen beteiligten Spezies S^* , S_0S^* , T und Q nach Anregung gewinnen lassen. Hiervon fallen Quintettmoleküle aus, da sie bisher nicht direkt erfassbar sind. Triplettmoleküle zeigen bei Zimmertemperatur in flüssigen Lösungsmitteln keine Phosphoreszenz. Sie könnten durch Triplett-Triplett-Absorption nachgewiesen werden, doch sind die zur quantitativen Auswertung benötigten Extinktionskoeffizienten nur ungenau bekannt [16]. Dagegen sind die momentanen Konzentrationen von S^* und S_0S^* durch Messung der Zeitabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz leichter zugänglich. Deshalb wird sie in dieser Arbeit als Messgrösse eingesetzt. Weil, wie bereits erwähnt, die Intensität der verzögerten Fluoreszenz I_{VF} zu jedem Zeitpunkt proportional dem Quadrat der Triplettkonzentration ist, lässt sich bei bekannter Proportionalitätskonstante aus der Zeitabhängigkeit von $I_{VF}(t)$ auch die Kinetik der Triplettmoleküle bestimmen [17], [18].

Im folgenden wird in Kapitel 2 die Kinetik der Triplett-Triplett-Annihilation im Detail behandelt. Es wird im einzelnen untersucht, welche Information sich aus den kinetischen Konstanten des Zerfalls der Triplettmoleküle sowie aus der absoluten Intensität der verzögerten Fluoreszenz gewinnen lassen. Kapitel 3 befasst sich mit der Apparatur, die im Prinzip dem in Abb. 1 dargestellten Verfahren der Beobachtung der verzögerten Fluoreszenz bei intermittierender Anregung entspricht, sowie den Auswertemethoden der damit ausgeführten Experimente, deren Resultate in Kapitel 4 vorgestellt und in Kapitel 5 diskutiert werden. Kapitel 6 behandelt die Photochemie von Pyren und ihren Einfluss auf die Messgrössen.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. Die Kinetik der Triplett-Triplett-Annihilation

Das in der Einleitung vorgestellte erweiterte Modell von Lendi-Gerber-Labhart [2] kann durch das folgende Jablonski-Diagramm beschrieben werden:

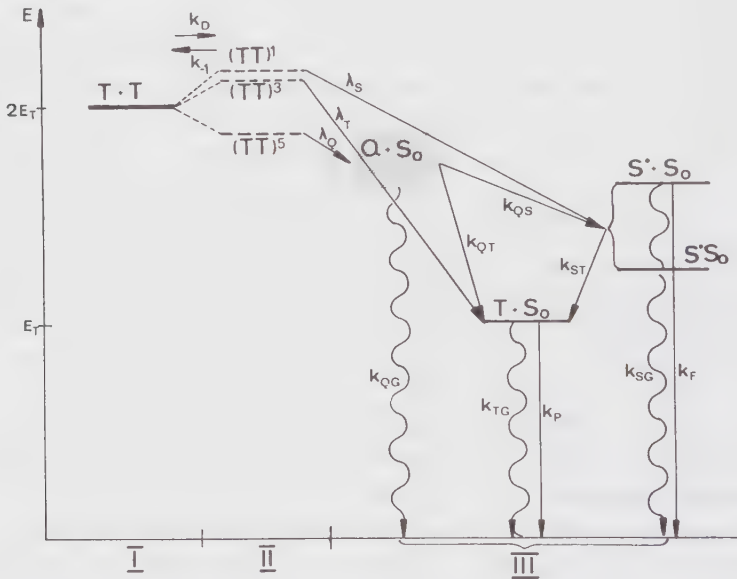


Abb. 2: Jablonski-Diagramm zum erweiterten Modell von Lendi-Gerber-Labhart [2]

I Isolierte Moleküle im Triplettzustand

II Paarzustände

III Produktzustände

Wegen der Unsicherheit der Lage der Q -Energie ist diese nur punktiert gezeichnet

Einzelne der darin vorkommenden Parameter bedürfen noch einiger Erläuterungen:

Die Bildung der Paarzustände wird durch die diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante k_D beschrieben. Wie von E.G. Meyer [19] gezeigt, weichen die Diffusionskoeffizienten der Triplettmoleküle nicht messbar von denen der Grundzustandsmoleküle ab, weshalb auch k_D für beide gleich gesetzt werden darf.

Die Monomeren- und Excimerenproduktzustände werden als gleich reaktiv angenommen, d.h. für beide Zustände werden gleiche k_F und k_{ST} eingesetzt. Parker und Hatchard [6] zeigten bereits 1962, dass sich Φ_F für die Monomeren- und Excimerenemission nicht unterscheiden, so dass zumindest für k_F diese Annahme berechtigt ist.

Die in der nachstehenden Aufstellung der kinetischen Gleichungen erscheinenden statistischen Faktoren 1/9, 1/3 und 5/9 geben die Wahrscheinlichkeiten wieder, mit denen die einzelnen Spinpaarzustände besetzt werden. Mit den beiden Abkürzungen

$$k_S = k_{ST} + k_{SG} + k_F \quad (2.1)$$

und

$$k_Q = k_{QT} + k_{QS} + k_{QG} \quad (2.2)$$

kann dann das folgende System von Differentialgleichungen für die an der Triplet-Triplett-Annihilation beteiligten Spezies S^* , T, Q, $(TT)^1$, $(TT)^3$ und $(TT)^5$ aufgestellt werden.

$$\frac{d[(TT)^1]}{dt} = \frac{1}{9} k_D [T]^2 - k_{-1} [(TT)^1] - \lambda_S [(TT)^1] \quad (2.3)$$

$$\frac{d[(TT)^3]}{dt} = \frac{1}{3} k_D [T]^2 - k_{-1} [(TT)^3] - \lambda_T [(TT)^3] \quad (2.4)$$

$$\frac{d[(TT)^5]}{dt} = \frac{5}{9} k_D [T]^2 - k_{-1} [(TT)^5] - \lambda_Q [(TT)^5] \quad (2.5)$$

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_A + \lambda_S [(TT)^1] + k_{QS} [Q] - k_S [S^*] \quad (2.6)$$

$$\frac{d[Q]}{dt} = \lambda_Q[(TT)^5] - k_Q[Q] \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[T]}{dt} = & -k_T[T] - 2k_D[T]^2 + \lambda_T[(TT)^3] \\ & + 2k_{-1}\{[(TT)^1] + [(TT)^3] + [(TT)^5]\} \\ & + k_{ST}[S^*] + k_{QT}[Q] \end{aligned} \quad (2.8)$$

I_A ist die absorbierte Lichtintensität und k_T ist die kinetische Konstante für den Zerfall der Triplettmoleküle durch Prozesse erster oder quasi-erster Ordnung.

Für die weitere Behandlung dieser Gleichungen werden S^* , Q und die Paarzustände als sehr viel kurzlebiger im Vergleich zu T angenommen. Die Lebensdauer des Paarzustandes beträgt 10^{-11} - 10^{-12} s [2], von S^* etwa 300-500 ns [1]. Der Tripletzzustand lebt in flüssigen Lösungen bei Zimmertemperatur je nach Reinheit und Viskosität des Lösungsmittels etwa 1 bis 10 ms. Somit sind Paarzustände und S^* tatsächlich wesentlich kurzlebiger als T . Über die Lebensdauer des Quintettzustandes ist nichts bekannt. Naqvi [5] postuliert ihn als langlebig, weil direkte Desaktivierung in den Grundzustand spinverboten sei, verneint jedoch seine Bildung, weil Medinger und Wilkinson [20] ausser Triplettmolekülen keine weiteren langlebigen Spezies fanden. Der Quintettzustand entspricht einem doppelt angeregten Zustand, dessen Energie deutlich grösser als die des Tripletzzustandes sein wird. Es ist deshalb recht wahrscheinlich, dass höherliegende Tripletzzustände¹⁾ energetisch ähnlich liegen und daher nach Wäckerlin [21] Anlass zu ziemlich grossen Intersystem-

¹⁾ Im Energieintervall zwischen E_T und $2E_T$ liegen nach Wäckerlin [21] mindestens vier Triplet-Triplett-Absorptionsbanden.

Crossing-Raten k_{QT} geben könnten, was zu einem kurzlebigen Quintettzustand führen würde. Die Messungen von Medinger und Wilkinson [20] können deshalb mit guten Gründen auch als Beweis für kurzlebige Quintettzustände angesehen werden.

Der Ansatz der Quasistationarität für S^* , Q und die Paarzustände ($\frac{d}{dt} = 0$) liefert dann aus Gleichungen (2.3) bis (2.7) folgende Relationen:

$$[(TT)^1] = \frac{1}{9} \cdot k_D [T]^2 \cdot \frac{1}{k_{-1} + \lambda_S} \quad (2.9)$$

$$[(TT)^3] = \frac{1}{3} \cdot k_D [T]^2 \cdot \frac{1}{k_{-1} + \lambda_T} \quad (2.10)$$

$$[(TT)^5] = \frac{5}{9} \cdot k_D [T]^2 \cdot \frac{1}{k_{-1} + \lambda_Q} \quad (2.11)$$

$$[Q] = \frac{1}{k_Q} \cdot \frac{5}{9} \cdot k_D [T]^2 \cdot \frac{\lambda_Q}{k_{-1} + \lambda_Q} \quad (2.12)$$

$$[S^*] = \frac{1}{k_S} \left\{ I_A + k_D [T]^2 \left(\frac{1}{9} \frac{\lambda_S}{k_{-1} + \lambda_S} + \frac{5}{9} \cdot \frac{k_{QS}}{k_Q} \cdot \frac{\lambda_Q}{k_{-1} + \lambda_Q} \right) \right\} \quad (2.13)$$

Einsetzen von (2.9) bis (2.13) in (2.8) ergibt nach Umformen einen Ausdruck für die Zeitabhängigkeit der Triplettkonzentration

$$\begin{aligned} \frac{d[T]}{dt} = & I_A \cdot \frac{k_{ST}}{k_S} - k_T [T] - 2 \cdot k_D [T]^2 \\ & + k_D [T]^2 \left\{ 2 \cdot k_{-1} \left[\frac{1}{9} \frac{1}{k_{-1} + \lambda_S} + \frac{1}{3} \frac{1}{k_{-1} + \lambda_T} + \frac{5}{9} \frac{1}{k_{-1} + \lambda_Q} \right] \right. \\ & + \frac{1}{3} \frac{\lambda_T}{k_{-1} + \lambda_T} + \frac{k_{QT}}{k_Q} \cdot \frac{5}{9} \cdot \frac{\lambda_Q}{k_{-1} + \lambda_Q} \\ & \left. + \frac{k_{ST}}{k_S} \left[\frac{1}{9} \frac{\lambda_S}{k_{-1} + \lambda_S} + \frac{k_{QS}}{k_Q} \cdot \frac{5}{9} \cdot \frac{\lambda_Q}{k_{-1} + \lambda_Q} \right] \right\} \quad (2.14) \end{aligned}$$

oder mit den Abkürzungen

$$\frac{1}{9} \frac{\lambda_S}{k_{-1} + \lambda_S} \equiv f_S; \quad \frac{1}{3} \frac{\lambda_T}{k_{-1} + \lambda_T} \equiv f_T; \quad \frac{5}{9} \frac{\lambda_Q}{k_{-1} + \lambda_Q} \equiv f_Q \quad (2.15)$$

$$\frac{k_{ST}}{k_S} \equiv \phi_{ST}; \quad \frac{k_F}{k_S} \equiv \phi_F \quad (2.16)$$

$$\frac{k_{QT}}{k_Q} \equiv \phi_{QT}; \quad \frac{k_{QS}}{k_Q} \equiv \phi_{QS}; \quad \frac{k_{QG}}{k_Q} \equiv \phi_{QG} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[T]}{dt} = & I_A \cdot \phi_{ST} - k_T [T] \\ & - k_D [T]^2 \left\{ f_S (2 - \phi_{ST}) + f_T + f_Q (2 - \phi_{QT} - \phi_{QS} \cdot \phi_{ST}) \right\} \end{aligned} \quad (2.14a)$$

(2.14a) ist der Ausdruck für eine gemischte Kinetik und entspricht dem gemessenen Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[T]}{dt} = I_A \cdot \phi_{ST} - k_1 [T] - k_2 [T]^2 \quad (2.14b)$$

2.2. Beziehungen zwischen Messgrößen und Modellparametern

Im folgenden unterscheiden wir drei Reaktionswege annihilieren der Triplettmoleküle (vgl. Abb. 2): Die Bildung von S^* entweder aus $(TT)^1$ oder durch Intersystem-Crossing aus Q (Ausbeute ϕ_{QS}), von T aus $(TT)^3$ und Übergängen $Q \rightarrow T$ (Ausbeute ϕ_{QT}) und $S^* \rightarrow T$ (Ausbeute ϕ_{ST}) sowie von S_0 , zu welcher die drei Produktzustände $S_0 + S^*$, $S_0 + T$ und $S_0 + Q$ je ein S_0 beitragen und die durch einen möglichen Übergang von Quintettmolekülen in den Grundzustand vergrößert werden kann. Die Wahrscheinlichkeiten für das Durchlaufen dieser Wege seien F_T , F_S und F_G . Sie sind alle experimentell zugänglich, wie aus dem folgenden ersichtlich ist.

F_T ist die Wahrscheinlichkeit, mit welcher bei einem Stoss von zwei Triplets wieder eines zurückgeliefert wird und kann aus k_2 und k_D bestimmt werden. $2k_D$ ist die Reaktionskonstante, mit welcher die Triplettmoleküle verschwinden würden, wenn keine durch den Annihilationsvorgang zurückgebildet würden, während k_2 die experimentelle Annihilationskonstante ist. F_T berechnet sich demnach zu

$$F_T = \frac{2k_D - k_2}{k_D} \quad (2.18)$$

Nach (2.14a) und (2.14b) besteht zwischen k_2 und k_D die Beziehung

$$k_2 = k_D \left\{ 2f_S + f_T + f_Q(2 - \phi_{QT}) - \phi_{ST}(f_S + f_Q \cdot \phi_{QS}) \right\} \quad (2.19)$$

Damit lässt sich F_T durch folgende Gleichung darstellen

$$F_T = 2 - \left\{ 2f_S + f_T + f_Q(2 - \phi_{QT}) - \phi_{ST}(f_S + f_Q \cdot \phi_{QS}) \right\} \quad (2.20)$$

in welcher der hintere, in runden Klammern stehende Term gerade F_S entspricht, der Wahrscheinlichkeit für das Durchlaufen des angeregten Singulettzustandes S^* .

$$F_S = f_S + f_Q \cdot \phi_{QS} \quad (2.21)$$

Mit Gleichung (2.13) und $I_A = 0$ kann F_S aus der absoluten Intensität der verzögerten Fluoreszenz I_{VF} bestimmt werden.

$$I_{VF} = k_F[S^*]_{I_A=0} = \phi_F \cdot k_D [T]^2 \cdot \{f_S + f_Q \cdot \phi_{QS}\} = \phi_F \cdot k_D [T]^2 \cdot f_S \quad (2.22)$$

Die drei Produktzustände $S^* + S_0$, $T + S_0$ und $Q + S_0$ tragen mit je einem Molekül f_S , f_T und f_Q ebenfalls zur direkten Desaktivie-

rung bei, ausserdem könnte Q mit der Ausbeute ϕ_{QG} direkt in S_0 übergehen. F_G wird demzufolge in folgender Beziehung zu Modellparametern stehen:

$$F_G = f_S + f_T + f_Q (1 + \phi_{QG}) \quad (2.23)$$

Zur experimentellen Bestimmung von F_S und F_G wird mit Vorteil eine Hilfsvariable V eingeführt:

$$V \equiv \frac{2f_S + f_T + f_Q (2 - \phi_{QT})}{f_S + f_Q \cdot \phi_{QS}} \quad (2.24)$$

Aus ihr folgen F_S und F_G zu:

$$F_S = \frac{2 - F_T}{V - \phi_{ST}} = \frac{k_2}{k_D} \frac{1}{V - \phi_{ST}} \quad (2.25)$$

$$F_G = F_S (V - 1) \quad (2.26)$$

Umformen von Gleichung (2.25) und Multiplizieren mit $[T]_d$, der Triplettkonzentration zu Beginn der Dunkelperiode, ergibt folgende Relation:

$$k_2 \cdot [T]_d = k_D \cdot [T]_d \cdot F_S \cdot (V - \phi_{ST}) \quad (2.27)$$

F_S kann andererseits durch (2.22) mit $t=0$ ersetzt werden, womit sich eine Bestimmungsgleichung für V findet.

$$V = \phi_{ST} + \frac{(k_2 [T]_d)^2}{k_2} \frac{\phi_F}{I_{VF}(t=0)} \quad (2.28)$$

die mit $I_A \cdot \phi_{ST}$ erweitert (2.29) ergibt.

$$V = \phi_{ST} \left\{ 1 + \frac{(k_2 [T]_d)^2}{(I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2)} \cdot \frac{I_{SF}}{I_{VF}(t=0)} \right\} \quad (2.29)$$

I_{SF} steht für $I_A \cdot \phi_F$ und ist die Intensität der spontanen Fluoreszenz. Damit muss die Intensität $I_{VF}(t=0)$ nicht absolut bekannt sein, sondern nur das Verhältnis $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$. Alle in Gleichung (2.29) rechts stehenden Grössen sind entweder gut bekannt (ϕ_{ST}) oder können, wie in Kapitel 3.3 gezeigt wird, gut bestimmt werden.

Selbstverständlich lassen sich aus F_T , F_S und F_G nicht alle Modellparameter bestimmen. In einigen wenigen Fällen, die in Kapitel 5 diskutiert werden, lassen sich aber doch Aussagen über das Verhalten von Quintettmolekülen gewinnen.

2.3. Reaktionssystem

Die vorliegende Arbeit wurde an Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Eigene Untersuchungen hatten ergeben, dass diese Substanz auch in hochreiner Form und in hochreinen Lösungsmitteln immer noch gewissen Photoreaktionen unterliegt, wenn auch in sehr kleinen Ausbeuten. Unter anderen Photoprodukten entstehen dabei auch solche, die als Triplettenergieakzeptoren wirken können (siehe Kapitel 6). Die Akzeptortripletts können entweder untereinander Homo- oder mit Donor-(Pyren-) Tripletts Heteroannihilation eingehen.

Zusätzlich ergab sich im Rahmen der gleichen Untersuchungen, dass bei Bestrahlung entstehende Ionen, die für die Photoleitfähigkeit verantwortlich sind, ebenfalls als Triplettquencher agieren, ohne aber weiter am Annihilationsprozess teilzunehmen [15].

Daraus ist ersichtlich, dass in länger bestrahlten Proben die Kinetik der Pyrentripletts schnell äusserst kompliziert wird.

Dies und weitere Experimente, die alle in Kapitel 6 vorgestellt werden, erlauben die Bedingungen festzulegen, unter welchen die Kinetik der Pyrentriplette noch möglichst wenig gestört ist: Im Bereich der Monomerenemission müssen Spektrum der verzögerten und spontanen Fluoreszenz deckungsgleich sein und zusätzlich dürfen die Proben nicht mehr als 10% Einschaltverhalten zeigen. Sobald eines dieser beiden Kriterien nicht mehr erfüllt war, wurde die Probe verworfen.

3. EXPERIMENTELLES UND AUSWERTUNG

3.1. Probenherstellung und Chemikalien

Höchstreines Pyren (N.D.B. Materiali Ultrapuri - Bologna) wurde eingewogen und in Masskölbchen im entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Von den Lösungen wurden je 10 ml in die sauberen Küvetten pipettiert. Die Küvetten bestanden aus einem gezogenen, unten rund zugeschmolzenen Vierkantrohr aus nicht lumineszierendem Quarz, einem Quarz-Pyrex-Übergang, einer Kugel, einem Rohr und einem Glasschliff NS 14.5 mit vorbereiteter Abschmelzstelle. Die optische Schichtdicke dieser Küvetten betrug $1 \pm 0,1$ cm. Am Hochvakuumpumpstand (Balzers) wurde so oft eingefroren und abgesaugt, bis beim Öffnen des Vakuumventils kein Druckanstieg über 10^{-6} Torr mehr zu beobachten war. Je nach Lösungsmittel konnte sich diese Prozedur über 4-10 Zyklen erstrecken.

Die verwendeten Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, n-Hexan, Äthanol (96%), Isooctan, Isopropanol, Diäthyläther und Methanol wurden mit Ausnahme der beiden ersten aus frisch geöffneten Flaschen der Qualität Uvasol (Merck oder Fluka) ohne weitere Reinigung eingefüllt.

Da n-Hexan die geforderte Uvasol-Spezifikation nicht erfüllte und die daraus gefertigten Proben viel zu kurze Triplettlebensdauern zeigten, wurde es vor der weiteren Verwendung über Alox (basisch, Woelm) gereinigt und sofort zur Probenherstellung benutzt.

Zur Herstellung der Tetrahydrofuranproben wurde anders vorgegangen: THF aus einer frisch geöffneten Uvasol-Flasche wurde am Vakuum in einen 250 ml-Rundkolben mit darin vorbereitetem Natrium-Kalium-Eutektikum destilliert, einige Zeit reagieren gelassen und abgeschmolzen. Dieses vorgereinigte THF wurde über Zerschlagventile in 100 ml-Kolben auf Na-K-Eutektikum destilliert, das Vorratsgefäß durch Abschmelzen abgetrennt und das nachgereinigte Lösungsmittel, das jetzt die blaue Farbe solvatisierter Elektronen zeigte, in einigen Gefrier- und Tauzyklen auf etwa 10^{-6} Torr evakuiert und ebenfalls abgeschmolzen. Aus diesen kleinen Vorratsgefäßen mit hochreinem THF wurde das Lösungsmittel über Zerschlagventile in die Kugeln der Küvetten überdestilliert. Die erforderliche Menge Pyren wurde zuvor als konzentrierte Hexanlösung in die Küvette pipettiert, mit etwas reinem Hexan nachgewaschen und das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen.

Bei dieser Prozedur musste darauf geachtet werden, dass das vorgelegte Pyren nur gekühlt dem Hochvakuum ausgesetzt wird, da der Dampfdruck der Verbindung bei Zimmertemperatur in den gleichen Größenordnungen wie die erreichbaren Vakua liegt.

3.2. Apparatur

3.2.1. Allgemeines

Die für die vorliegende Arbeit verwendete Apparatur ist ein Phosphoroskop, das im Aufbau von J. Spichtig [18] übernommen und in einzelnen Punkten modifiziert wurde. Darauf können

folgende Experimente durchgeführt werden:

- Aufnahme von spontanen und verzögerten Lumineszenzspektren
- Simultane Messung von spontanen und verzögerten Emissionsintensitäten
- Zeitaufgelöste Messung modulierter Signale
- Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten
- Sofortbestimmung des Quantenflusses des Anregungssystems

Mit Ausnahme der beiden letzterwähnten können alle Experimente zwischen 320 und 80 K durchgeführt werden.

Abb. 3 gibt einen Überblick des optischen Teils der Apparatur mit ihren wichtigsten Bauelementen. Die Bedeutung der einzelnen Symbole sind:

Anregung (Intensitätsverlauf siehe Abb. 4)

- U_1 Unterbrecherscheibe für Anregungslicht
- U_2 Unterbrecherscheibe für Emissionslicht
- A Antrieb für Unterbrechersystem, Gleichstrommotor
- St Steuerung dazu, Drehzahl-Vollwegregelgerät
- W rotierende Verbindungswelle für U_1 und U_2
- Sp_1 , Sp_2 Spalte vor Unterbrecherscheiben
- Xe 1600W Xenon-Bogenlampe (Osram XBO 1600)
- Mo_1 Anregungsmonochromator, am Institut gebautes Modell, Apertur 1:4, $f = 50$ cm
Gitter: 1200 Furchen/mm, Blaze bei 250 nm,
Bandbreite bei 7 nm, Spalten: 10 nm
- L_1 , L_2 , L_3 , L_4 Linsensystem für Anregungsstrahlengang
- G Halter für Lochfilter zur definierten Abschwächung des Anregungslichtes
- K Küvette in Probenhalterung (Details siehe Abb. 5 und 6)
- P Umlenkprisma für rechtwinklige Anregung

Beobachtung

- L_5 , L_6 Linsensystem für direkt beobachtetes Emissionslicht
- S Umlenkspiegel
- FL Faserleiter (Schott, Quarzglas), 60 cm und 30 cm
- Sch Schieber zum Abblocken des Faserleitersignals
- G Halter für Lochfilter zur definierten Abschwächung des direkt beobachteten Emissionslichtes
- Mo_2 Beobachtungsmonochromator, am Institut gebautes Modell
Apertur 1:4, $f = 50$ cm, Gitter 1200 Furchen/mm, Blaze bei 500 nm
Spaltbreiten: Eintritt 2 mm
Austritt wahlweise 2-20 mm
Bandbreite 1,7 nm/mm
- PM Photomultiplier RCA C31034 (kühlbar)

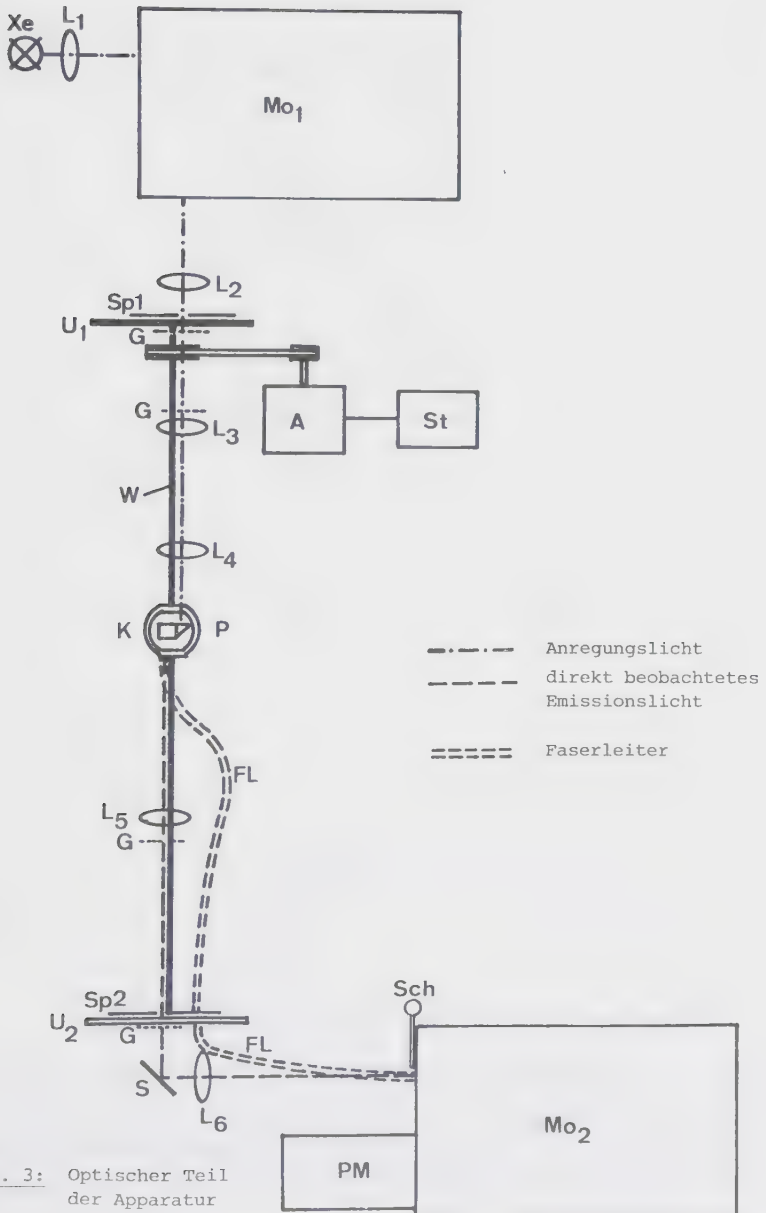


Abb. 3: Optischer Teil
der Apparatur

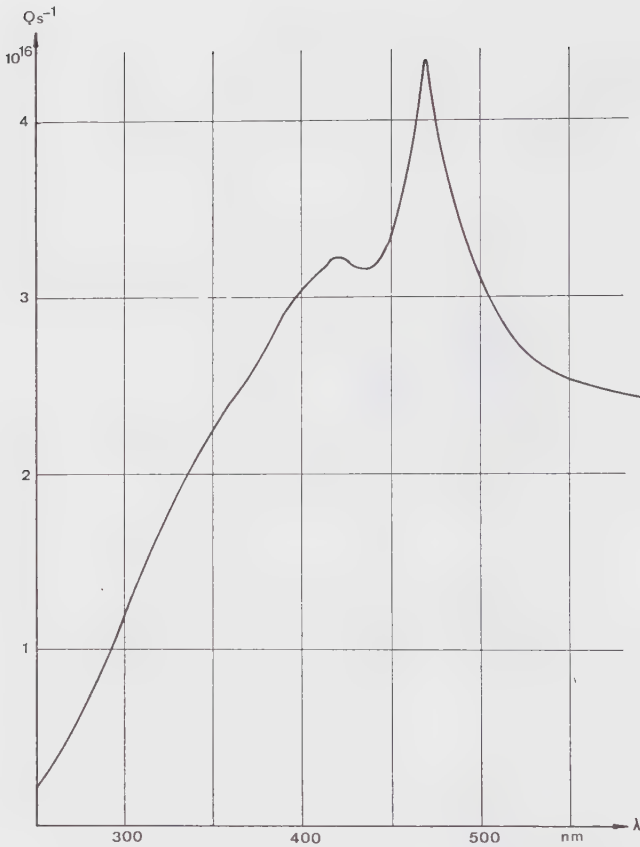


Abb. 4: Intensitätsverlauf des Anregungslichtes am Ort der Küvette
Messung mit am Institut entwickeltem optoelektronischen Quanten-
flussmeter

3.2.2. Probenhalterung und Geometrie der Messzelle

Diese ist weitgehend identisch mit derjenigen von Spichtig [18], speziell was die Anregungs- und Beobachtungsgeometrie der Zelle betrifft. Es wurde jedoch eine neue, stabilere Proben- und Dewarhalterung entwickelt, die es erlaubt, die ganze

Anordnung reproduzierbar so ein- und auszubauen, dass sich eine Nachjustierung erübrigt. Der von Spichtig verwendete Magnet wurde dabei als Aufbau für diese Halterung herangezogen.

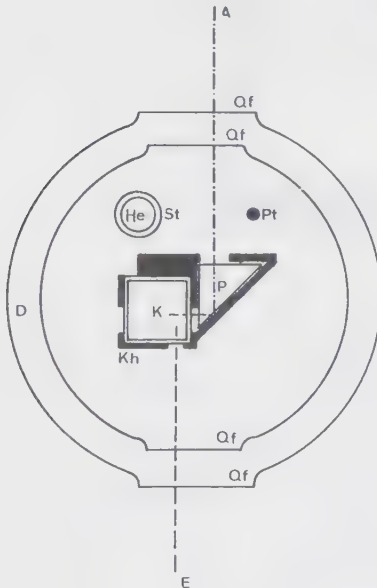


Abb. 5: Schnitt durch den Probenraum in der Ebene des Anregungslichtes

- A Anregungslicht
- E Emissionslicht
- P Umlenkprisma
- K Küvette
- Kh Küvettenhalterung
- D Dewargefäß
- Qf in Dewar eingeschmolzene Quarzfenster
- He Heizspirale für kaltes Stickstoffgas
- St Stickstoffzufuhr
- Pt Pt 100 Temperaturmesssonde

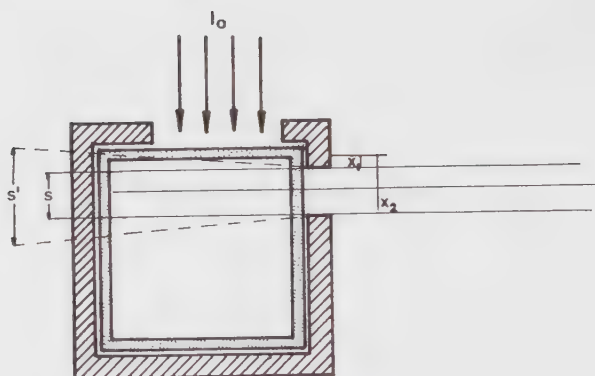


Abb. 6: Schnitt durch Küvette und Küvettenhalter

- I_0 Anregungslicht
- s Raumwinkel bei ideal angenommener paralleler Abstrahlung
- s' ungefährender effektiv erfasster Raumwinkel
- x_1 optische Weglänge bis zu beginnendem Beobachtungsfenster
- x_2 optische Weglänge bis zu schliessendem Beobachtungsfenster

x_1 und x_2 sind zwei sehr wichtige Parameter zur Bestimmung des in der betrachteten Schichtdicke absorbierten Bruchteils des eingestrahltten Lichtes. Weil der durch die Linse L_5 (Abb. 2) erfasste Raumwinkel s' nicht dem angenommenen Raumwinkel s entspricht, sind die durch Ausmessen des Probenraums erhaltenen Angaben zu vage und müssen deshalb durch eine Messreihe bestätigt werden.

Dies gelang durch Auswerten der spontanen Fluoreszenzsignale einer Serie von Proben mit verschiedenen optischen Dichten. Damit diese Eichung nach Lambert-Beer vorgenommen werden konnte, musste mit einer Substanz gearbeitet werden, deren Extink-

tionskoeffizient im interessierenden Wellenlängenbereich innerhalb der Anregungsbandbreite (10 nm) nur unwesentlich ändert. BIBUQ (4,4"-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-quaterphenyl) wurde hier verwendet, weil es einerseits die geforderte Eigenschaft erfüllt und andererseits die höchste aller Fluoreszenzausbeuten besitzt. Die gleichen Proben wurden auch als Standards für die Fluoreszenzausbeutebestimmungen (vgl. 3.3.4) verwendet.

Die erhaltenen Werte betragen

$$x_1 = (0,05 + 0,005) \text{ cm}$$

$$x_2 = (0,25 \pm 0,005) \text{ cm}$$

3.2.3. Beobachtungsoptik

Neben das Linsensystem L_5/L_6 wurde ein Faserleiter FL (vgl. Abb. 3) eingebaut, dessen besondere Anordnung bei der Unterbrecherscheibe U_2 ermöglicht, im Vergleich zur direkten Beobachtung über L_5/L_6 zeitlich vorverschobene Signale zu detektieren. Bei gegeneinander versetzt eingestellten Unterbrecherscheiben U_1 und U_2 kann so der letzte Teil einer nur während der Anregungsphase emittierten Strahlung aufgenommen werden. Im vorliegenden Fall wurde mit dieser Anordnung das zur Bestimmung von V (vgl. (2.30)) nötige Verhältnis $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ bestimmt.

Ein am Photomultiplier aufgenommenes Signal (Abb. 7) setzt sich aus den in Abb. 8 gezeigten Phasen zusammen. Gewisse Einzelheiten sind aus Gründen der Verständlichkeit stark überbetont:

- Auch während der Anregungsphase wird durch Triplet-Triplett-Annihilation "verzögerte" Fluoreszenz emittiert (vgl. Abb. 1 und Gleichung (2.13)).

Dieser Anteil ist übertrieben als Teil über der gestrichelten Linie in Phase 3 dargestellt. Bei der Berechnung des Quotienten $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ muss dieser Anteil abgezogen werden, weil sonst systematisch zu hohe Werte erhalten werden.

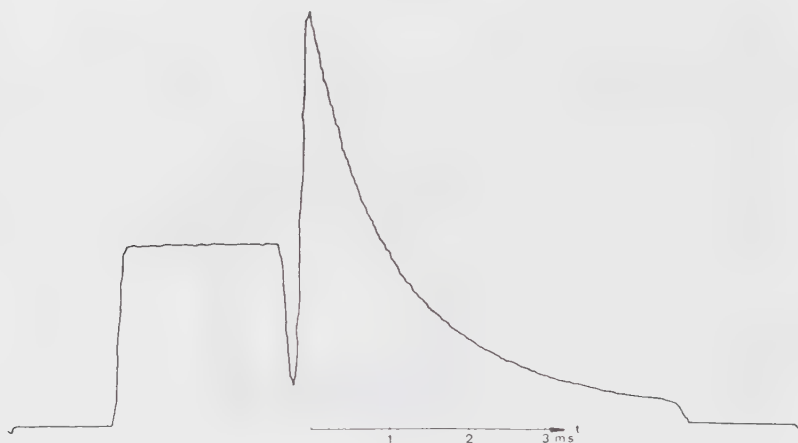


Abb. 7: Experimentelles Messsignal mit Faserleittersignal und Abklingkurve der verzögerten Fluoreszenz

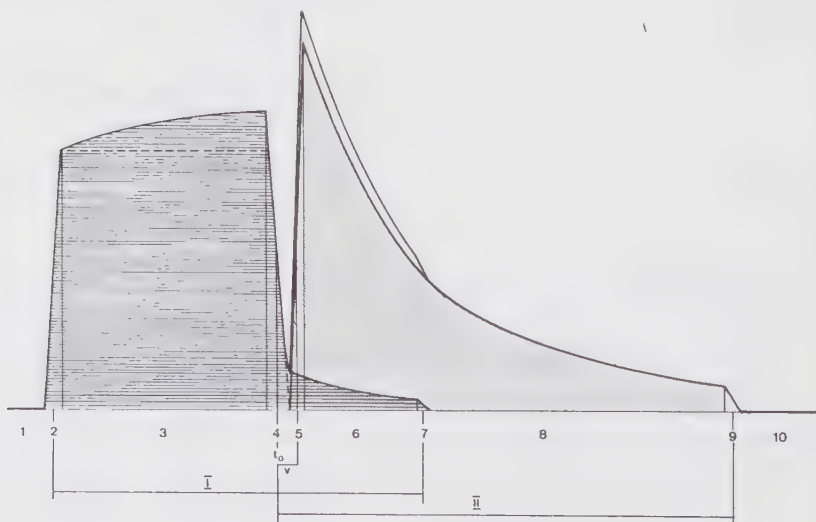


Abb. 8: Schematisches Verhalten von Faserleiter- und direkt beobachtetem Signal beim Zustandekommen einer experimentellen Messkurve (vgl. Abb. 7)

direkt beobachtetes Signal



Faserleittersignal

- I Beobachtungsphase für Faserleiter
- II Beobachtungsphase für Direktsignal
 - 1 Nulllinie vor Signal
 - 2 Öffnungsflanke des Faserleitersignals
 - 3 Faserleitersignal, unter ----- spontane Fluoreszenz,
darüber Anteil, der von Triplett-Triplett-Annihilation während
letztem Teil der Hellperiode stammt (stark überbetont)
 - 4 Schliessphase der Anregung
 - 5 Öffnungsphase des Beobachtungssignals (direkte Beobachtung)
 - 6 verzögerte Fluoreszenz, direkt und über Faserleiter beobachtet
 - 7 Schliessphase des Faserleitersignals
 - 8 direkt beobachtete verzögerte Fluoreszenz ohne Faserleitersignal
 - 9 Schliessphase des direkt beobachteten Signals
 - 10 Nulllinie nach der Messphase
- v Versetzung zwischen Anregungs- und Beobachtungsphase

- Selbstverständlich zeigt auch das Faserleitersignal während einer gewissen Zeit (Phasen 6 und 7 in Abb. 8) echte verzögerte Fluoreszenz, was in der Anfangsphase der Abklingkurve zu grosse Signale ergibt. Dies ist übertrieben durch die Umhüllende dargestellt. Eine Korrektur wäre auch hier möglich, da der Übertragungsfaktor des Faserleiters f_{FL} bestimmbar ist (siehe Abschnitt 3.3.2.1), doch konnte darauf verzichtet werden, weil f_{FL} in der gleichen Grössenordnung wie das Signal-zu-Rausch-Verhältnis liegt (ca. 1%).

Testmessungen und -auswertungen mit und ohne Faserleitersignal ergaben, dass diese schwache zusätzliche Emission nicht zu systematisch falschen Parametersätzen führt.

3.2.4. Unterbrechersystem

Auf eine detaillierte Beschreibung des Unterbrechersystems wird hier verzichtet, da die Apparatur diesbezüglich nicht verändert wurde.

3.2.5. Kühlsystem

Dieses wurde leicht modifiziert: Durch Vergrösserung der Rohrquerschnitte und der entsprechenden Steigerung der Durchflussmenge können auch Temperaturen von -190°C während längerer Zeit gehalten werden.

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Pt 100-Element (vgl. Abb. 5). Zur Temperaturregelung wurde ein elektronischer Proportional-Integral-Regler mit variabler Heizleistung verwendet.

3.2.6. Elektronischer Teil der Apparatur

3.2.6.1. Aufnahme von Lumineszenzspektren

Zwei verschiedene Typen von Spektren müssen auf dieser Apparatur gemessen werden können, einerseits solche einer spontanen, andererseits jene der verzögerten Emission. Dies wird einfach durch Änderung der gegenseitigen Versetzung der beiden Unterbrecherscheiben U_1 und U_2 (vgl. Abb. 3) erreicht. Bei der Aufnahme von spontanen Fluoreszenzen muss jeweils das Signal auf die für den Photomultiplier höchstens zulässige Grösse abgeschwächt werden.

Das aus dem Photomultiplier (PV, vgl. Abb. 7) kommende Signal durchläuft einen an unserem Hause gebauten Strom-Spannungswandler (IU-W), der 1 nA aus dem Multiplier in 1 mV an $50\ \Omega$ wandelt. Dieser ist so ausgelegt, dass der Photovervielfacher nicht überlastet werden kann. Der Wandler hat eine genügend grosse Bandbreite, so dass auch die grössten noch interessierenden Frequenzanteile verzerrungsfrei verstärkt werden.

Das vom Wandler kommende Signal gelangt über einen Wechselstromverstärker (VV, Brookdeal 450) in den phasenempfindlichen Gleichrichter (PSD, Brookdeal 411) und von dort aus in den Signalspeicher (SA, Nicolet 1070). Mit diesem kann eine

zeitliche Abfolge von Signalen in einstellbaren Abständen (10 ns - 10 s pro Kanal bei 256, 512 oder 1024 Kanälen) abgespeichert werden.

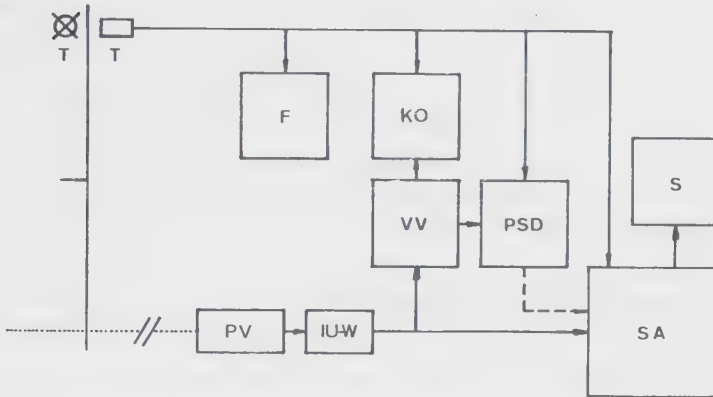


Abb. 9: Elektronischer Aufbau zur Signalverarbeitung

Bei einem konstanten Wellenlängenvorschub am Beobachtungsmonochromator wird damit ein Spektrum aufgenommen und abgespeichert. Anschliessend wird es graphisch mit einem xy-Schreiber (S, Hewlett Packard 7035B) aufgezeichnet. Alternativ können die digitalen Messwerte numerisch ausgelesen werden.

Die numerisch ausgelesenen Spektren wurden am Computerterminal eingelesen und mittels eines APL-Programms nach den erforderlichen Parametern ausgewertet (siehe Abschnitt 3.3.2.2). (Das entsprechende Computerprogramm kann beim Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich angefordert werden.)

Kathodenstrahloszillograph (KO, Telequipment S51T) und Frequenzzähler (F, Iwatsu Electric Co Typ FC 884) dienen der Überwachung der Signalform und -grösse sowie der Chopperfrequenz. Beide, wie auch PSD und SA werden vom Triggersignal (T/T) angesteuert.

3.2.6.2. Messung von zeitlich aufgelösten Signalen

Das zeitlich periodische Signal gelangt aus dem Strom-Spannungswandler (IU-W) direkt in den Signalspeicher (SA), wo es als eine zeitliche Abfolge von Einzelsignalen mit entsprechend kurz gewählten Zwischenzeiten abgespeichert wird. Zur Signal-zu-Rausch-Verbesserung können beliebig viele solcher Perioden aufsummiert werden, so dass praktisch rauschfreie Abklingkurven (vgl. Abb. 7) gemessen werden können (1-2% Rauschen). Auslesen und Weiterverarbeiten erfolgen sodann analog zur Messung der Spektren. (Die entsprechenden Computerprogramme können beim Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich angefordert werden.)

3.3. Auswertung und Hilfsmessungen

3.3.1. Auswertung der Abklingkurven

3.3.1.1. Der zeitliche Verlauf der Triplettkonzentration

Die Kinetik der Triplettmoleküle wird durch die Differentialgleichung (2.14b) beschrieben. Partialbruchzerlegung, Integration und Umformung liefert als Lösung für die Hellperiode

$$[T]^H(t) = [T]_h \frac{D \left\{ \frac{e^{-k_1 Dt} + 1}{e^{-k_1 Dt} - 1} + 1 \right\} + \frac{k_1}{2k_2 [T]_h} (1 - D^2)}{D \left\{ \frac{e^{-k_1 Dt} + 1}{e^{-k_1 Dt} - 1} - 1 \right\} - \frac{2k_2 [T]_h}{k_1}} \quad (3.1)$$

$[T]_h$ ist die Triplettkonzentration zu Beginn der Hellperiode und D ist wie folgt definiert:

$$D \equiv \left(1 + \frac{4 (I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2)}{k_1^2} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

Integration von Gleichung (2.14b) mit $I_A = 0$ führt zur Lösung für die Dunkelperiode

$$[T]^D(t) = [T]_d \frac{1 - \beta_0}{e^{k_1 t} - \beta_0} \quad (3.3)$$

in welcher $[T]_d$ für die Triplettkonzentration zu Beginn der Dunkelperiode und β_0 für den Anteil zweiter Ordnung der Triplettkinetik steht.

$$\beta_0 \equiv \frac{k_2 \cdot [T]_d}{k_1 + k_2 \cdot [T]_d} \quad (3.4)$$

3.3.1.2. Bestimmung von k_1 und β_0

Eine Messkurve (vgl. Abb. 7) zeigt die zeitliche Abnahme der verzögerten Fluoreszenz wegen des schon erwähnten quadratischen Zusammenhangs zwischen Intensität der verzögerten Fluoreszenz und der Triplettkonzentration (vgl. Ausdruck (2.22)) gehorcht das Messsignal $S_{VF}(t)$ nicht Gleichung (3.3), sondern (3.5)

$$S_{VF}(t) = S_{VF}(t=0) \left(\frac{1 - \beta_0}{e^{k_1 t} - \beta_0} \right)^2 \quad (3.5)$$

Durch die Substitution

$$Y(t) = \sqrt{S_{VF}(t)} \quad (3.6)$$

lässt sich (3.5) in (3.3a) überführen.

$$Y(t) = Y(t=0) \frac{1 - \beta_0}{e^{k_1 t} - \beta_0} \quad (3.3a)$$

$\sqrt{S_{VF}(t)}$ beschreibt bis auf eine Proportionalitätskonstante den zeitlichen Verlauf der Triplettkonzentration und erlaubt somit die Bestimmung der kinetischen Parameter k_1 und β_0 , nicht aber von $[T]_d$. Hier folgt eine kurze Beschreibung der Auswertung der Abklingkurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Wegen der Versetzung v zwischen Dunkel- und Beobachtungsperiode (vgl. Abb. 8) kann zum Zeitpunkt $t = 0$ kein $Y(t=0)$ gemessen werden. Als vorläufiger Bezugspunkt wird darum das erste ausgelesene Datenpaar Y_1, t_1 gewählt. Für das i -te Paar lautet nun der analytische Ausdruck

$$Y_i(t_i) = Y_1(t_1) \frac{1 - \beta_1}{e^{k_1(t_i - t_1)} - \beta_1} \quad (3.7)$$

wobei β_1 den Wert von β zum Zeitpunkt t_1 angibt. β_1 lässt sich mit Beziehung (3.8) zum gesuchten β_0 extrapolieren.

$$\beta_0 = \beta_1 e^{k_1 t_1} \quad (3.8)$$

Aus Gleichung (3.7) ist ersichtlich, dass für eine Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [23] neben k_1 und β_1 auch Y_1 als fehlerbehafteter Parameter gebraucht wird, wogegen t_i und t_1 als fehlerfrei angesehen werden.

Die Ableitungen von (3.7) nach den drei anzupassenden Parametern ergeben sich wie folgt:

$$a_i = \frac{\partial \hat{Y}_i}{\partial k_1} = - \frac{\hat{Y}_i \cdot (t_i - t_1)}{e^{k_1(t_i - t_1)} - \beta_1} \quad (3.9)$$

$$b_i = \frac{\partial \hat{Y}_i}{\partial \beta_1} = Y_1 \frac{1 - e^{k_1(t_i - t_1)}}{(e^{k_1(t_i - t_1)} - \beta_1)^2} \quad (3.10)$$

$$c_i = \frac{\partial \hat{Y}_i}{\partial Y_1} = \frac{\hat{Y}_i}{Y_1} \quad (3.11)$$

$\hat{Y}_i$ ist der nach (3.7) mit den gegebenen Parametern für den Zeitpunkt t_i berechnete Funktionswert. Als Anfangs-Parametersatz k_1^0, β_1^0 und Y_1^0 werden folgende Werte verwendet:

- k_1^0 als Steigung einer linearen Regression von $\ln(Y_i)$ gegen t_i aus den 10 letzten Punktepaaren.
- β_1^0 aus einer entsprechenden linearen Regression durch alle Punkte der Abklingkurve, ein k_1' liefernd, aus welchem β_1^0 mit dem oben ermittelten k_1^0 nach Gleichung (3.12) berechnet wird

$$\beta_1^0 = 1 - \frac{k_1^0}{2k_1' - k_1^0} \quad (3.12)$$

- Für Y_1^0 wurde der erste Messwert eingesetzt.

Mit den Abweichungen $\ell_i = \hat{Y}_i - Y_i$ zwischen berechnetem Wert $\hat{Y}_i$ und gemessenem Y_i und den Abkürzungen $\sum_i a_i^2 \equiv [aa]$, $\sum_i a_i \ell_i \equiv [a\ell]$ usw. ergibt sich das folgende lineare Gleichungssystem für die Korrekturen der einzelnen Parameter:

$$\begin{pmatrix} [aa] & [ab] & [ac] \\ [ab] & [bb] & [bc] \\ [ac] & [bc] & [cc] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta k_1 \\ \Delta \beta_1 \\ \Delta Y_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [a\ell] \\ [b\ell] \\ [c\ell] \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

womit Δk_1 , $\Delta \beta_1$ und ΔY_1 wie folgt erhalten werden:

$$\begin{pmatrix} \Delta k_1 \\ \Delta \beta_1 \\ \Delta Y_1 \end{pmatrix} = H^{-1} \begin{pmatrix} [a\ell] \\ [b\ell] \\ [c\ell] \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

wobei für H^{-1} die inverse Matrix zu derjenigen von (3.13) berechnet werden muss. Mit dem neuen Parametersatz $k_1 = k_1^0 + \Delta k_1$, $\beta_1 = \beta_1^0 + \Delta \beta_1$ und $Y_1 = Y_1^0 + \Delta Y_1$ wird das Verfahren so oft wiederholt, bis die Quadratsumme

$$Q = \sum_i \ell_i^2 \quad (3.15)$$

nur unwesentlich kleiner wird oder bis sich die einzelnen Parameter nicht mehr ändern. Diese zweite Abbruchbedingung ist zur ersten äquivalent, erspart aber viel Rechenzeit, weil Q nur noch am Schluss zur Kontrolle und Fehlerrechnung berechnet werden muss.

Eine Schätzung der Varianz s^2 , die für die vorliegende Zahl von Datenpaaren n als wahre Varianz σ^2 gesetzt werden darf, ergibt sich aus der Quadratsumme Q nach

$$s^2 = \frac{Q}{n-3} \quad (3.16)$$

Mit den Elementen h^{11} , h^{22} und h^{33} der inversen Matrix H^{-1} (Gleichung (3.14)) zusammen erhält man die Varianzen von k_1 , β_1 und γ_1 .

$$\sigma_{k_1}^2 = h^{11} \cdot s^2 \quad (3.17)$$

$$\sigma_{\beta_1}^2 = h^{22} \cdot s^2 \quad (3.18)$$

$$\sigma_{\gamma_1}^2 = h^{33} \cdot s^2 \quad (3.19)$$

Die hier beschriebene Methode gibt allerdings nur optimale Parameter für eine Messkurve, die genau Gleichung (3.7) gehorcht. Eine andere Funktion könnte das System unter Umständen adäquater beschreiben, was sich nur durch Gegenüberstellung der Auswertungen nach beiden Funktionen entscheiden liesse. Durch Anwendung des Durbin-Watson-Tests [24] kann diese Mehrarbeit eingespart werden.

3.3.1.3. Berechnung von $I_A \cdot \Phi_{ST} \cdot k_2$ aus den Randbedingungen

Für die Anschlusspunkte zwischen Hell- und Dunkel- sowie zwischen Dunkel- und Hellperiode (vgl. Abb. 1) gelten folgende Bedingungen:

$$[T]^D(t_d) = [T]_h \quad (3.20)$$

$$[T]^H(t_h) = [T]_d \quad (3.21)$$

t_h bzw. t_d sind die Zeitpunkte zu Beginn der Hell- bzw. Ende der Dunkelperiode. Einsetzen von (3.20) in (3.3) und (3.21) in (3.1) liefert nach Umformen folgende quadratische Gleichung für D

$$D^2 - D \frac{e^{-k_1 D t_h} + 1}{e^{-k_1 D t_h} - 1} \cdot z \cdot (w - 1) - (w \cdot z + 1)(z + 1) = 0 \quad (3.22)$$

wobei

$$w \equiv \frac{1 - \beta_1}{e^{k_1 t_d} - \beta_0} \quad (3.23)$$

und

$$z = \frac{2\beta_0}{1 - \beta_0} \quad (3.24)$$

nach Kapitel 3.3.1.2 bekannt sind.

Gleichung (3.22) konnte nur iterativ gelöst werden, wobei nach (3.2) nur Werte $D > 1$ in Frage kamen. Aus ihnen wurde $I_A \cdot \Phi_{ST} \cdot k_2$ mittels Gleichung (3.2) gewonnen. Die im folgenden angegebene Standardabweichung wurde numerisch durch dreimalige Berechnung mit den Parametern

$$k_1 + s_{k_1}, \quad \beta_0 + s_{\beta_0}, \quad Y_1 + s_{Y_1},$$

$$k_1, \quad \beta_0, \quad Y_1$$

$$\text{und} \quad k_1 - s_{k_1}, \quad \beta_0 - s_{\beta_0}, \quad Y_1 - s_{Y_1}$$

ermittelt. s_{k_1} , s_{β_0} und s_{Y_1} sind die aus (3.17) bis (3.19) berechneten Standardabweichungen.

3.3.1.4. Bestimmung des Zeitnullpunktes

Wegen der vorne erwähnten Extrapolation $\beta_1 \rightarrow \beta_0$ nach (3.8) zur Berechnung von $k_2[T]_d$ nach (3.4) und $I_A \cdot \Phi_{ST} \cdot k_2$ sowie $Y_1(t_1)$ auf $Y_0(t=0)$ für die Bestimmung von $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ (siehe Gleichung (2.29) in Kapitel 2.2) ist die Kenntnis des wahren Zeitnullpunktes von grosser Wichtigkeit. Er muss irgendwo in der Schliessphase der Anregung (Phase 4 in Abb. 8) liegen. Testmessungen ergaben, dass die Versetzung v (vgl. Abb. 8) frequenzabhängig ist. Dies wurde durch eine Torsion der Verbindungswelle W (vgl. Abb. 3) wegen des Luftwiderstands an den vom Antrieb ungleich entfernten Unterbrecherscheiben U_1 und U_2 bewirkt. Mit Hilfe des Faserleitersignals lässt sich die Versetzung v bei laufendem Unterbrechersystem bestimmen.

Die Schliessphase des Anregungslichtes ist als Phase 4 von Abb. 8 sichtbar. Innerhalb derselben muss der Zeitpunkt $t = 0$ so gelegt werden, dass die Parameter $k_2 \cdot [T]_d$ und $I_A \cdot \Phi_{ST} \cdot k_2$ aus Auswertungen von bei verschiedensten Frequenzen aufgenommenen Abklingkurven identisch werden. Dies war für die Mitte der Schliessphase am besten erfüllt, weshalb als Zeitnullpunkt die Zeit definiert wurde, zu welcher das durch den Faserleiter beobachtete Fluoreszenzsignal auf den halben Wert gesunken ist.

3.3.2. Hilfsmessungen

3.3.2.1. Bestimmung des Übertragungsfaktors f_{FL}

Zur Bestimmung von $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ (vgl. (2.29)) aus den Messkurven (Abb. 7) muss das Verhältnis f_{FL} der Empfindlichkeiten von Emissionsmessungen via Faserleiter und Linsensystem bekannt sein (vgl. Kapitel 3.2.3). Es wurde durch Eichmessungen bestimmt. Aus den folgenden Gründen muss die Eichung für jede Probe, jede Beobachtungs- und Anregungswellenlänge sowie Temperatur vorgenommen werden:

- (i) Faserleiter und Linsensystem zeigen ein verschiedenes spektrales Transmissionsverhalten.
- (ii) Mit dem Faserleiter wird im Vergleich zur Direktbeobachtung nicht der gleiche Raumwinkel erfasst, weshalb die innerhalb der beobachteten Schichtdicken absorbierten Anteile differieren.
- (iii) Die optische Dichte ist über Absorptionsspektrum und Konzentration (Dichteänderung des Lösungsmittels) temperaturabhängig.

Die Eichung erfolgt durch Vergleich vom direkt beobachteten, mittels Lochblechen (G im Emissionsstrahlengang, Abb. 3) auf einen definierten Bruchteil abgeschwächten spontanen Fluoreszenzsignal mit dem durch den Faserleiter aufgenommenen. Die erhaltenen Werte für f_{FL} betragen 1,0 - 1,3 %.

3.3.2.2. Berechnung der totalen Emission

In $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ sind die im gesamten spektralen Bereich abgestrahlten Emissionen einzusetzen. Weil sich spontanes und verzögertes Fluoreszenzspektrum im Bereich der Excimeremission unterscheiden, werden bei der Beobachtungswellenlänge nicht die gleichen Bruchteile w_{SF} bzw. w_{VF} emittiert. Bei der Quotientenbildung $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ darf deshalb nicht einfach das Verhältnis der beiden aus den Messkurven erhaltenen Werte verwendet werden, sondern die mit w_{SF} bzw. w_{VF} berechneten totalen Emissionen.

Unter Berücksichtigung des im vorderen Abschnitt erwähnten Übertragungsfaktors f_{FL} ergibt sich nach diesen Überlegungen $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ mit (3.6) wie folgt:

$$\frac{I_{SF}}{I_{VF}(t=0)} = \frac{S_{SF}}{[Y(t=0)]^2} \cdot \frac{w_{VF}}{w_{SF} \cdot f_{FL}} \quad (3.25)$$

S_{SF} ist das aus der Messkurve (vgl. Abb. 7) ausgelesene Faserleitzersignal und $Y(t=0)$ der nach (3.3a) auf $t=0$ extrapolierte Wert $Y_1(t_1)$. Die w_{SF} bzw. w_{VF} werden aus dem auf Wellenzahlen umgerechneten und mit der Empfindlichkeitskurve des Detektorsystems (vgl. Abb. 10) korrigierten Spektrum [25] und aus der Bandbreite des Beobachtungsmonochromators berechnet.

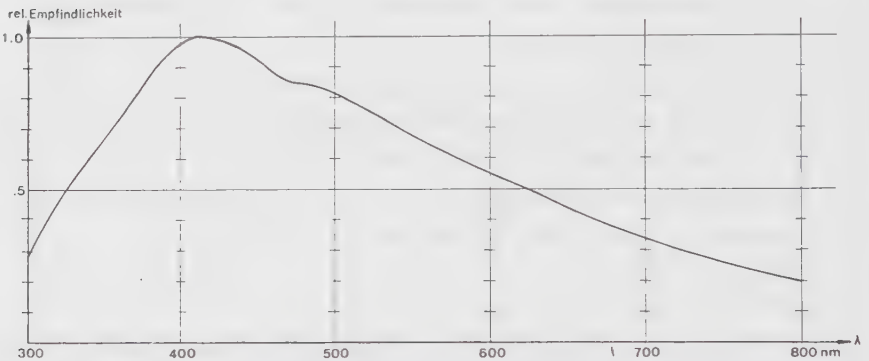


Abb. 10: Relative spektrale Empfindlichkeit des Detektorsystems für über das Linsensystem $L_5 L_6$ (Abb.) übertragene Signale, aufgenommen mit einem weissen Reflektor¹, der am Ort der Küvette so montiert wurde, dass nur diffus gestreutes Licht ins Detektorsystem gelangen konnte und der von der Eichlampe [22] angestrahlt wurde.

3.3.2.3. Messung der absorbierten Intensität I_A

Die in der vorliegenden Arbeit wesentliche Messgrösse k_2 (vgl. Kapitel 2.2) wird mit aus der Auswertung erhaltenen Parameter $I_A \cdot \Phi_{ST} \cdot k_2$ (s. Abschnitt 3.3.1.3) durch Messung von I_A bestimmt. I_A wird als Produkt zweier separat gemessener Grössen erhalten; des Quantenflusses I_0 , der nur vom Anregungssystem abhängig ist, und der relativen Absorption r_A , einem rein probenspezifischen Parameter. I_0 hängt stark von der Anregungswellenlänge ab (vgl.

¹ Eastman Kodak: White Reflectance Paint

Abb. 4) und kann im Laufe der Brenndauer einer Lampe erheblichen Schwankungen unterliegen. Eine häufige Bestimmung mit dem erwähnten Quantenflussmeter, am besten vor oder nach der Messung einer Abklingkurve, ist deshalb von Vorteil.

r_A ist der Bruchteil des einfallenden Lichts, der von einer Probe gegebener Konzentration absorbiert wird. Weil beim stark strukturierten Spektrum von Pyren die Breite der Absorptionsbanden vergleichbar mit der Bandweite des Anregungsmonochromators ist, darf das Lambert-Beersche Gesetz nicht mehr angewendet werden. Es gibt zum Glück im Absorptionsspektrum von Pyren noch Bereiche, in welchen sich $\epsilon(\lambda)$ über 10 nm, der Anregungsbandbreite, nicht wesentlich ändert (z.B. bei 295 nm). An dieser Stelle kann nach Lambert-Beer

$$r_A = \frac{I_A}{I_0} = 10^{-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot x_1} - 10^{-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot x_2} \quad (3.26)$$

r_A genügend genau bestimmt werden. Durch Vergleich der bei 295 nm und 335 nm (der verwendeten Anregungswellenlänge) emittierten Fluoreszenzsignale kann bei weiterer Berücksichtigung der verschiedenen Quantenflüsse die relative Absorption bei 335 nm erhalten werden.

3.3.2.4. Werte für ϕ_{ST}

Die Triplettausbeute ϕ_{ST} wird mit dem oben erwähnten I_A zusammen zur Bestimmung von k_2 gebraucht. Da bei Aromaten die Beziehung $\phi_F + \phi_{ST} = 1$ gut erfüllt ist [26], kann durch Messung der Fluoreszenzausbeute ϕ_F die Triplettausbeute ϕ_{ST} bestimmt werden. Der heute anerkannte Wert für ϕ_{ST} in Hexan und Äthanol beträgt 0,38 in Übereinstimmung mit einer Fluoreszenzausbeute ϕ_F von 0,65 bzw. 0,62 [20,27].

Leider existieren für die meisten der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel weder ϕ_F - noch ϕ_{ST} -Werte, weshalb die

Fluoreszenzausbeute durch Vergleich der spontanen Fluoreszenz mit derjenigen eines Fluoreszenzstandards (BIBUQ, s. 3.2.1) bestimmt werden musste. Der erhaltene Wert betrug $\phi_F = 0,62 \pm 0,06$ in Bestätigung der oben zitierten Messungen, womit auch $\phi_{ST} = 0,38$ für alle verwendeten Lösungsmittel bei Zimmertemperatur eingesetzt werden darf. Die relativ grosse Streuung der obigen Messwerte stammt grösstenteils aus der Brechungsindexkorrektur [28], die nur ungenau durchgeführt werden konnte, weil die Brechungsindizes bei der Beobachtungswellenlänge nicht bekannt waren. Soweit in der Literatur vorhanden [29], wurden die Werte von n bei 434 nm eingesetzt.

Für die Messungen von Pyren in Hexan musste auch die Temperaturabhängigkeit von ϕ_{ST} bekannt sein. Leider lässt sich das für die Fluoreszenzausbeutebestimmung nötige Quantenflussmeter nur bei Zimmertemperatur einsetzen, so dass auf eine Messung der Temperaturabhängigkeit von ϕ_F verzichtet werden musste. Glücklicherweise existiert eine umfangreiche Literatur über das Temperaturverhalten der Fluoreszenzausbeute [30-34] aromatischer Verbindungen. Mit den in [30-33] angegebenen Gleichungen lässt sich die Temperaturabhängigkeit von ϕ_F für Pyren berechnen.

Andererseits kann aus den von Spichtig [35] gemessenen Werten für $I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$ durch Umrechnung über T/η die Temperaturabhängigkeit von ϕ_{ST} geprüft werden.

Werte für ϕ_{ST} sind in Tabelle 1 für die vier Temperaturen 25°, -14°, -37° und -69°C zusammengestellt. Die Übereinstimmung der nach Spichtig berechneten Werte mit den nach [30-33] erhaltenen ist erstaunlich.

Tabelle 1: Temperaturabhängigkeit von ϕ_{ST}

Autoren	25°C	-14°C	-37°C	-69°C
Steven-Thomaz-Jones [30]	0.35	0.23	0.16	0.08
Steven-Thomaz [31]	0.40	0.31	0.26	0.20
Jones-Siegel [32]	0.38	0.30	0.25	0.20
Spichtig [35]	0.38	0.30	0.24	0.20

3.4. Messung der Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten wurden nach der Chromatographic Broadening Technique (CBT) im laminaren Fluss bestimmt. Weil es sich um eine seit langem bekannte Methode handelt, sei an dieser Stelle nur auf den Übersichtsartikel von Tyrell und Watkiss [36] verwiesen, der auch einen ausgezeichneten Literaturüberblick vermittelt. Die verwendete Apparatur und Auswertemethode werden in der Dissertation von J. Lipscher [37] ausführlich beschrieben.

Die in Kapitel 4 angegebenen Diffusionskoeffizienten sind Mittelwerte der Messungen bei vier verschiedenen Fliessgeschwindigkeiten (20, 15, 10 und 5 ml h⁻¹), die zusätzlich an einen Literaturwert (Pyren in Hexan: $D = 2,93 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, Wert von Meyer) [38] angepasst wurden.

Aus apparativen Gründen konnten keine Diffusionskoeffizienten von Pyren in Diäthyläther und Pyren in Hexan bei tiefen Temperaturen gemessen werden.

Mit der in [37] beschriebenen Anordnung ergeben sich die in Abb. 11 gezeigten Messkurven.

Daraus wurden von einer Reihe von S_i , Δx_i -Paaren die Varianz σ^2 nach

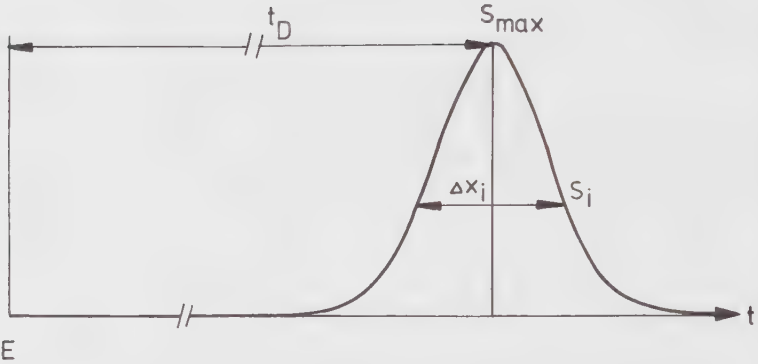


Abb. 11: Messkurve zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

$$\sigma_i^2 = \frac{(\Delta x_i)^2}{8 \ln \frac{S_{\max}}{S_i}} \quad (3.27)$$

berechnet. Der Diffusionskoeffizient D ergab sich nach Gleichung (3.28) aus der nach (3.27) über 10-20 Werten gemittelten Varianz σ^2 und der Zeitdifferenz t_D zwischen Einspritzvorgang und maximalem Signal $S_{\max}$.

$$D = \frac{R_0^2}{24 \sigma^2} t_D \quad (3.28)$$

R_0 war der halbe Innendurchmesser der Kapillaren und wurde mit dem Mikroskop zu 0,383 mm bestimmt.

4. RESULTATE

4.1. Messung und Auswertung der Abklingkurven

4.1.1. Vorgehen bei Aufnahme einer Messserie

An jeder der zwei bis sechs Proben, die zu einer Messserie (bestimmtes Lösungsmittel oder bestimmte Temperatur) gehörte, wurden vor Aufnahme der Abklingkurven folgende Experimente durchgeführt:

- Aufnahme eines spontanen und eines verzögerten Fluoreszenzspektrums und Auswertung nach w_{SF} bzw. w_{VF} gemäss 3.3.2.2.
- Bestimmung von ϕ_F und r_A aus dem Absorptionsspektrum und der Intensität der bei 295 und 335 nm angeregten spontanen Fluoreszenzsignale nach 3.3.2.3 und 3.3.2.4.
- Bestimmung von f_{FL} bei 335 nm Anregung und 373 bzw. 386 nm Emission nach 3.3.2.1.

Zur Aufnahme einer Messkurve (vgl. Abb. 7) wurde wie folgt vorgegangen:

- Abschwächung des Anregungslichts mittels der Lochbleche und Messung des Quantenflusses I_0 mit dem Quantenflussmeter.
- Aufsummierung der erforderlichen Anzahl Messzyklen bis zum Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 1:100.
- Digitales Auslesen der Nulllinie (Phasen 1 und 10 in Abb. 8), des Signals der spontanen Fluoreszenz (Ende von Phase 3), sowie von 60-80 Datenpaaren t_i , Y_i , Bestimmung des Zeitnullpunktes nach 3.3.1.4 und anschliessende Auswertung gemäss 3.3.1.2 und 3.3.1.3.

4.1.2. Messresultate

In den Tabellen 2-11 sind die Resultate der folgenden Messserien zusammengestellt: Pyren in Äthanol, Isopropanol, Methanol, Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Isooctan und n-Hexan bei Zimmer-temperatur und zusätzlich Pyren in n-Hexan bei -14, -37 und -69°C. In den einzelnen Kolonnen stehen folgende Messgrößen:

Kolonne 1: Die nach Abschnitt 3.3.3 bestimmte Intensität der absorbierten Strahlung I_A in $10^{-5} \text{ E dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Kolonne 2: k_1 in s^{-1} . Sie ist in fast allen Fällen von I_A abhängig. Die Gründe für dieses sonderbare Verhalten sind in Kapitel 6 dargelegt.

Kolonnen 3 und 4: $k_2 \cdot [T]_d$ in s^{-1} und $I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$ in s^{-2} , die beiden aus $I_{VF}(t)$ erhältlichen Produkte. Beide sind von I_A abhängig.

Kolonne 5: Die aus Kolonnen 1 und 4 zusammen mit ϕ_{ST} bestimmbare Geschwindigkeitskonstante k_2 in $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Kolonne 6: Das Verhältnis der Intensitäten von spontaner zu verzögerter Fluoreszenz zu Beginn der Dunkelperiode $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$.

Kolonne 7: Der in Abschnitt 2.2 durch (2.24) definierte Parameter V , welcher nach (2.29) aus den Größen der Kolonnen 3, 4, 5 und ϕ_{ST} erhalten werden kann.

Tabelle 2: Pyren in Äthanol, 25°C. (Erklärungen im Text)

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
0,8	157 ± 5	69	20'500	6,7 ± 1,4	132,3	12,1 ± 2,6
0,8	170 ± 5	48	14'000	4,7 ± 0,9	124,4	8,1 ± 1,7
1,5	176 ± 10	106	43'300	7,6 ± 1,2	132,6	13,4 ± 2,8
1,6	217 ± 8	80	35'600	5,9 ± 1,2	158,0	11,2 ± 2,6
1,6	219 ± 5	98	44'100	7,2 ± 0,9	151,9	13,0 ± 1,8
1,9	198 ± 4	97	41'400	5,7 ± 0,5	117,1	10,5 ± 1,2
3,5	262 ± 4	150	79'300	6,0 ± 0,4	83,2	9,3 ± 0,6
3,5	252 ± 5	158	85'200	6,5 ± 0,5	81,3	9,4 ± 0,8
3,5	249 ± 3	154	81'900	6,2 ± 0,4	85,2	9,7 ± 0,6
3,6	270 ± 4	167	93'600	6,8 ± 0,5	102,7	11,9 ± 0,3
3,6	295 ± 3	159	90'000	6,6 ± 0,3	94,6	10,4 ± 0,5
3,6	321 ± 4	162	98'000	7,2 ± 0,5	110,3	11,3 ± 1,0
3,6	321 ± 4	136	74'400	5,5 ± 0,4	98,5	8,6 ± 0,6
3,7	242 ± 3	176	93'700	6,7 ± 0,4	83,0	10,9 ± 0,6
5,5	297 ± 6	192	113'000	5,4 ± 0,5	65,1	8,4 ± 0,7
5,5	219 ± 3	206	109'000	5,2 ± 0,5	49,8	7,8 ± 1,0
5,5	262 ± 2	229	134'000	6,5 ± 0,2	56,0	8,7 ± 0,4
5,6	189 ± 2	246	130'000	6,2 ± 0,3	48,8	9,0 ± 0,4
5,7	219 ± 3	255	144'000	6,6 ± 0,3	61,9	11,0 ± 0,5
5,7	229 ± 2	220	121'000	5,6 ± 0,2	57,3	9,2 ± 0,5
5,7	228 ± 3	221	122'000	5,6 ± 0,3	57,4	9,2 ± 0,5
12,1	215 ± 3	401	271'000	5,9 ± 0,2	36,1	8,5 ± 0,3
12,2	325 ± 4	365	273'000	6,0 ± 0,3	48,6	9,4 ± 0,4
12,2	264 ± 3	391	279'000	6,0 ± 0,2	40,8	8,9 ± 0,3

Tabelle 3: Pyren in Isopropanol, 25°C

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
1,1	98 ± 1	123	31'400	7,5 ± 0,4	64,2	12,1 ± 0,7
1,1	107 ± 2	106	26'900	6,4 ± 0,4	59,0	9,8 ± 0,2
1,2	77 ± 4	98	24'300	5,2 ± 0,8	51,1	8,1 ± 1,5
1,2	122 ± 2	84	23'600	5,2 ± 0,4	68,8	8,1 ± 0,7
1,7	96 ± 1	166	47'400	7,3 ± 0,4	47,0	10,7 ± 0,3
1,9	81 ± 2	140	39'900	5,6 ± 0,3	49,6	8,4 ± 0,5
1,9	140 ± 2	146	37'100	5,1 ± 0,4	54,4	7,8 ± 0,6
2,5	103 ± 1	201	64'700	6,8 ± 0,3	40,2	9,9 ± 0,2
3,0	134 ± 1	194	66'900	5,9 ± 0,3	41,2	9,2 ± 0,3
3,3	147 ± 2	169	66'600	5,3 ± 0,3	49,0	8,4 ± 0,4
3,3	94 ± 4	182	64'300	5,1 ± 0,5	40,2	8,3 ± 1,0
3,8	135 ± 1	225	83'600	5,8 ± 0,2	36,8	8,8 ± 0,2
3,8	110 ± 1	250	92'800	6,4 ± 0,3	32,6	8,7 ± 0,2
4,1	190 ± 3	191	85'600	5,5 ± 0,3	48,7	8,3 ± 0,4
4,2	120 ± 3	189	72'000	4,5 ± 0,3	38,6	7,6 ± 0,3
7,9	127 ± 1	373	188'000	6,3 ± 0,3	27,8	8,2 ± 0,2
8,1	126 ± 2	306	146'000	4,7 ± 0,2	35,2	9,0 ± 0,3
8,4	135 ± 3	320	177'000	5,5 ± 0,3	35,8	8,3 ± 0,4
8,5	158 ± 2	329	174'000	5,4 ± 0,2	33,8	8,2 ± 0,2
8,5	151 ± 3	319	181'000	5,6 ± 0,3	35,8	8,3 ± 0,4
8,5	144 ± 2	301	168'000	5,2 ± 0,2	41,4	8,8 ± 0,3
8,6	227 ± 2	303	173'000	5,3 ± 0,2	33,8	7,4 ± 0,4
8,9	159 ± 3	291	160'000	4,8 ± 0,3	36,8	7,8 ± 0,4
9,0	235 ± 7	280	172'000	5,1 ± 0,2	44,8	8,2 ± 0,3

Tabelle 4: Pyren in Methanol, 25°C

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
0,6	246 ± 5	53	23'300	11 ± 2	164,5	$7,9 \pm 1,4$
1,2	252 ± 4	134	67'700	15 ± 1	93,2	$9,8 \pm 0,9$
1,8	236 ± 3	228	126'700	18 ± 1	79,4	$12,7 \pm 0,6$
2,7	249 ± 3	276	167'000	16 ± 1	64,9	$11,6 \pm 0,5$
3,1	284 ± 2	285	184'000	16 ± 1	53,1	$9,9 \pm 0,3$
4,0	296 ± 2	338	236'000	15 ± 1	54,8	$10,5 \pm 0,3$
8,6	378 ± 3	465	408'000	13 ± 1	44,6	$9,4 \pm 0,2$

Tabelle 5: Pyren in Tetrahydrofuran, 25°C

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
0,9	98 ± 2	114	30,100	$8,5 \pm 0,5$	35,9	$6,2 \pm 0,4$
1,1	51 ± 2	141	33'700	$8,4 \pm 0,9$	26,9	$6,4 \pm 0,8$
1,1	94 ± 3	138	38'500	$9,2 \pm 0,8$	32,6	$6,6 \pm 0,5$
3,1	103 ± 2	255	105'000	$8,8 \pm 0,4$	27,9	$7,0 \pm 0,3$
3,6	70 ± 2	283	114'000	$8,4 \pm 0,5$	23,7	$6,7 \pm 0,5$
3,7	125 ± 2	265	117'000	$8,2 \pm 0,4$	26,8	$6,5 \pm 0,2$
6,6	157 ± 2	351	189'000	$7,6 \pm 0,3$	23,6	$6,2 \pm 0,2$
7,5	126 ± 2	404	225'000	$7,9 \pm 0,3$	21,9	$6,4 \pm 0,2$
7,9	192 ± 2	403	249'000	$8,3 \pm 0,3$	24,8	$6,5 \pm 0,1$

Tabelle 6: Pyren in Diäthyläther, 25°C

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
1,4	161 ± 3	200	92'000	17 ± 1	44,6	$7,8 \pm 0,5$
1,4	218 ± 3	190	96'000	17 ± 1	57,9	$8,7 \pm 0,4$
2,1	171 ± 4	296	160'000	20 ± 1	35,5	$7,8 \pm 0,5$
2,2	258 ± 3	224	127'000	15 ± 1	42,5	$6,8 \pm 0,3$
3,7	234 ± 2	346	221'000	16 ± 1	28,8	$6,3 \pm 0,2$
3,7	218 ± 2	374	242'000	17 ± 1	29,8	$6,9 \pm 0,2$
4,6	244 ± 3	407	284'000	16 ± 1	25,5	$6,0 \pm 0,2$
4,7	279 ± 2	403	292'000	16 ± 1	30,1	$6,7 \pm 0,1$
9,9	219 ± 1	610	517'000	14 ± 1	25,0	$7,2 \pm 0,2$
10,0	294 ± 3	607	557'000	15 ± 1	24,7	$6,6 \pm 0,1$

Tabelle 7: Pyren in Isooctan, 25°C

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
0,5	122 ± 2	70	17'900	$9,4 \pm 0,7$	56,6	$6,2 \pm 0,6$
0,5	86 ± 3	80	16'700	$8,9 \pm 1,0$	38,6	$6,0 \pm 0,2$
1,0	85 ± 3	147	41'100	$10,8 \pm 0,5$	32,6	$6,9 \pm 0,5$
1,1	151 ± 3	127	41'200	$9,9 \pm 0,5$	38,9	$6,2 \pm 0,5$
1,9	99 ± 2	242	91'500	$12,7 \pm 0,7$	26,7	$6,8 \pm 0,3$
1,9	68 ± 2	234	80'500	$11,1 \pm 0,8$	22,8	$6,3 \pm 0,5$
2,6	133 ± 2	269	110'000	$11,1 \pm 0,6$	29,4	$7,7 \pm 0,2$
2,6	94 ± 1	262	96'000	$9,7 \pm 0,4$	23,4	$6,7 \pm 0,2$
4,2	114 ± 1	371	186'000	$11,6 \pm 0,4$	22,0	$6,6 \pm 0,2$
4,3	73 ± 2	377	176'000	$10,8 \pm 0,7$	19,5	$6,4 \pm 0,3$
8,9	108 ± 2	558	374'000	$10,6 \pm 0,8$	20,3	$6,8 \pm 0,4$
8,9	77 ± 1	553	351'000	$10,4 \pm 0,4$	18,5	$6,5 \pm 0,2$

Tabelle 8: Pyren in n-Hexan bei 25°C ($\phi_{ST} = 0,38$)

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
1,2	373 ± 10	103	73'000	16 ± 3	109,0	$6,4 \pm 1,4$
1,9	374 ± 7	175	134'000	18 ± 2	86,5	$7,8 \pm 0,8$
2,7	375 ± 6	257	215'000	21 ± 2	67,8	$8,3 \pm 0,6$
3,3	455 ± 5	275	253'000	20 ± 1	72,3	$8,6 \pm 0,4$
4,1	395 ± 5	326	293'000	19 ± 1	50,7	$7,3 \pm 0,4$
8,6	548 ± 5	457	519'000	16 ± 1	43,4	$7,0 \pm 0,2$
9,1	829 ± 5	435	597'000	17 ± 1	59,7	$7,6 \pm 0,2$

Tabelle 9: Pyren in n-Hexan bei -14°C ($\phi_{ST} = 0,30$)

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$	k_2	$I_{SF}/I_{VF}(t=0)$	V
1,1	172 ± 3	95	31'600	$9,5 \pm 0,8$	109,3	$9,6 \pm 0,9$
1,8	154 ± 3	117	39'200	$7,2 \pm 0,7$	89,6	$9,7 \pm 1,0$
2,0	178 ± 2	165	64'900	$10,5 \pm 1,0$	71,1	$9,3 \pm 1,2$
3,3	167 ± 3	191	76'000	$7,7 \pm 0,4$	58,6	$8,7 \pm 0,5$
3,8	214 ± 2	222	104'000	$9,1 \pm 0,4$	56,6	$8,3 \pm 0,3$
8,1	230 ± 2	331	191'000	$7,8 \pm 0,2$	41,5	$7,5 \pm 0,1$

Tabelle 10: Pyren in n-Hexan bei -37°C ($\phi_{\text{ST}} = 0,25$)

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{\text{ST}} \cdot k_2$	k_2	$I_{\text{SF}}/I_{\text{VF}}(t=0)$	V
1,2	92 ± 2	96	22'300	$7,5 \pm 0,6$	85,7	$9,1 \pm 0,6$
1,9	102 ± 3	104	25'000	$5,5 \pm 0,6$	75,0	$8,2 \pm 0,8$
2,7	109 ± 2	143	40'000	$6,0 \pm 0,4$	60,2	$7,8 \pm 0,5$
3,2	95 ± 2	170	49'400	$6,2 \pm 0,4$	53,2	$8,0 \pm 0,4$
4,0	125 ± 2	173	55'200	$5,5 \pm 0,4$	50,4	$7,1 \pm 0,4$
8,5	121 ± 1	262	103'000	$4,8 \pm 0,2$	40,3	$6,9 \pm 0,2$

Tabelle 11: Pyren in n-Hexan bei -69°C ($\phi_{\text{ST}} = 0,20$)

I_A	k_1	$k_2 \cdot [T]_d$	$I_A \cdot \phi_{\text{ST}} \cdot k_2$	k_2	$I_{\text{SF}}/I_{\text{VF}}(t=0)$	V
1,6	85 ± 2	60	10'900	$3,4 \pm 0,3$	95,7	$6,5 \pm 0,8$
2,5	78 ± 1	91	18'000	$3,6 \pm 0,2$	86,3	$8,2 \pm 0,5$
4,1	82 ± 1	116	26'200	$3,2 \pm 0,2$	74,9	$8,1 \pm 0,4$
5,3	77 ± 1	135	31'900	$3,0 \pm 0,2$	66,8	$7,9 \pm 0,4$
11,2	115 ± 2	183	68'400	$3,1 \pm 0,3$	73,1	$7,4 \pm 0,5$
11,2	129 ± 1	201	68'400	$3,1 \pm 0,1$	64,6	$7,7 \pm 0,2$

4.1.3. Vertrauensgrenzen

Aus verschiedenen Gründen können die Fehler der Einzelgrössen nur geschätzt werden:

Die Bestimmung von I_A beruht auf einer Quantenflussmessung, die bestenfalls mit etwa 10% Genauigkeit durchgeführt werden kann.

Die Fehler von k_1 sind in allen Fällen sehr viel kleiner als der Streubereich der Einzelmessungen. Dieser Sachverhalt rührt daher, dass k_1 für eine Einzelmessung gut definiert ist (daher der kleine angegebene statistische Fehler), aber aus den in Kapitel 6 beschriebenen Gründen sehr stark von Vorgeschichte der Probe und Anregungsintensität abhängen kann. Weil k_1 für die folgenden Auswertungen nicht benötigt wird, erübrigt sich eine weitere Diskussion zu diesem Punkt.

Alle anderen Parameter basieren auf der Extrapolation $I_{VF}(t_1)$ gegen $I_{VF}(t=0)$, von welcher der Fehler nicht erfasst werden kann, sich aber in der Gegend von etwa 5% bewegen dürfte. Die statistischen Fehler von $k_2[T]_d$ und $I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$ liegen bei 3-20%, was mit dem Fehler der Extrapolation zusammen je nach Anregungsintensität zu Gesamtfehlern von 6-20% führt.

Zur Berechnung des totalen Fehlers von k_2 muss zusätzlich noch der Fehler von I_A (10%) und ϕ_{ST} (5-10%) herangezogen werden. Er dürfte etwa 15-25% betragen und ist keinesfalls identisch mit den aufgeführten statistischen Fehlern, die nur wegen der Mittelwertbildung mit Gewichten angegeben sind (vgl. 4.3).

Für $I_{SF}/I_{VF}(t=0)$ liegen die statistischen Fehler (1-2%) wesentlich tiefer als die mutmasslichen, durch die Extrapolation bedingten Abweichungen (ca. 5%), weshalb hier der letztere Fehler massgebend ist.

Mit den gleichen Überlegungen kann der Gesamtfehler von V zu etwa 6-15% abgeschätzt werden. Wie bei k_2 sind die hier auf-

gezeigten statistischen Fehler nicht identisch mit den wahren Fehlern.

4.2. Bestimmung von k_D

4.2.1. Diffusionskoeffizienten

Tabelle 12 zeigt die Resultate der nach 3.4 erfolgten Messungen der Diffusionskoeffizienten von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 12: Diffusionskoeffizienten von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$D \cdot 10^5 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
n-Hexan	$2,93 \pm 0,13$
Isooctan	$1,98 \pm 0,07$
Tetrahydrofuran	$1,93 \pm 0,05$
Methanol	$1,81 \pm 0,12$
Äthanol	$0,90 \pm 0,05$
Isopropanol	$0,71 \pm 0,02$

Diffusionskoeffizienten lassen sich mit verschiedenen Modellen abschätzen, von denen einige in [39] zusammengestellt sind. Ergebnisse solcher Abschätzungen sind in Tabelle 13 den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Ohne auf die einzelnen Theorien näher einzugehen, erfordern die verschiedenen Abschätzungen noch einige Erklärungen:

- In den beiden Grenzfällen der Stokesschen Beziehung [46] (Kolonnen 2 und 3) wird mit einem hydrodynamischen Radius von $3,6 \text{ \AA}$ gerechnet. Dies entspricht dem Radius einer Kugel, deren Volumen aus dem Molvolumen unter Annahme einer

Tabelle 13: Vergleich experimenteller mit berechneten Diffusionskoeffizienten in $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Viskositäten aus [40]. Unterstrichene Werte liegen innerhalb von 10% bei den gemessenen Werten.

	D_{exp}	η [cP]	$\frac{kT}{4\pi\eta}$	$\frac{kT}{6\pi\eta}$	GW	GW	$SW^{(1)}$	$SW^{(2)}$	$Sch^{(3)}$	LR ³⁾	WC ³⁾
			$r=3,6\text{\AA}$	$r=3,6\text{\AA}$	$r=3,6\text{\AA}$	$r=4,5\text{\AA}$	$r=4,7\text{\AA}$	$r=4,7\text{\AA}$			
n-Hexan	2,93	0,30	<u>2,99</u>	2,00	3,92	<u>2,92</u>	3,27	4,71	2,41	<u>2,95</u>	<u>3,09</u>
Isooctan	1,98	0,48	<u>1,89</u>	1,26	2,66	<u>1,94</u>	<u>2,13</u>	3,03	<u>1,81</u>	<u>1,98</u>	2,26
Tetrahydrofuran	1,93	0,45	<u>2,01</u>	1,34	2,49	<u>1,86</u>	<u>1,96</u>	2,83	1,29	2,25	<u>1,90</u>
Methanol	1,81	0,55	<u>1,68</u>	1,12	<u>1,76</u>	1,28	1,31	<u>1,90</u>	0,60	1,41	1,07
Äthanol	0,90	1,14	<u>0,83</u>	0,55	<u>0,92</u>	0,66	0,71	1,03	0,38	0,72	0,60
Isopropanol	0,71	1,92	0,48	0,32	0,57	0,40	0,45	<u>0,65</u>	0,27	0,45	0,41

1) mit $T_Y^P = 0$

2) mit $T_Y^P = -0,55$

3) mit gemittelten Volumina
berechnet

GW Gierer und Wirtz [41]

SW Spornol und Wirtz [42]

LR Lusiis und Ratcliff [44]

Sch Scheibel [43]

WC Wilke und Chang [45]

dichtesten Kugelpackung ermittelt wird. Ganz sicher stellt dieser Wert eine unterste überhaupt mögliche Grenze dar: Die betrachteten Moleküle sind keine Kugeln, sondern Scheiben, die im Gitter durchaus dichter gepackt sein können. Wenn der Packungsfaktor 1,0 statt 0,74 eingesetzt wird, ergibt dies bereits einen Molekülradius von 4,0 Å. Diese "Scheiben" unterliegen bei Zimmertemperatur in wenig viskosen Lösungsmitteln der Reorientierung, welche den Raumbedarf entsprechend erhöht. Der effektive Radius wird demzufolge einiges grösser sein als der Radius einer Kugel vom selben Volumen. Werden (vernünftigerweise) grössere Radien in die Stokesschen Beziehungen eingesetzt, so ergeben sich durchwegs zu tiefe Diffusionskoeffizienten, weshalb diese Näherung trotz recht guter Resultate als nicht sehr plausibel angesehen werden muss. Die Korrektur nach Barr [46] für scheibenförmige Moleküle nach Gleichung (4.1) mit $a = 5,3 \text{ Å}$ und $c = 1,6 \text{ Å}$ (vgl. 4.2.2) vergrössert D von Kolonne 4 um 33%, liefert aber immer noch zu tiefe Werte.

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \cdot \frac{9\pi}{16} \left(1 - \frac{8c}{3\pi a}\right) \quad (4.1)$$

- Die Diffusionskoeffizienten nach Gierer und Wirtz [41] (Kolonnen 5 und 6) werden über einen theoretisch herleitbaren Mikroreibungsfaktor f nach Formel (4.2) berechnet [46],

$$f = \left(\frac{3}{2} \frac{r_L}{r} + \frac{1}{1 + \frac{r_L}{r}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

der in die Stokessche Beziehung (4.3) einzusetzen ist

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r f} \quad (4.3)$$

und in welchen neben dem Radius r des gelösten Teilchens

(Pyren) auch der Radius r_L des Lösungsmittelsmoleküls eingeht. Die hier eingesetzten Werte (n-Hexan 3,6 Å, Isooctan 3,9 Å, Tetrahydrofuran 3,2 Å, Methanol 2,4 Å, Äthanol 2,8 Å und Isopropanol 3,0 Å) sind Mittelwerte, die aus den Volumenberechnungen nach dichtester Kugelpackung, dem Molvolumen, aus van der Waals-Inkrementen nach J.T. Edward [47] und nach der Methode von Le Bas [46] erhalten wurden.

Die so erhaltenen Werte zeigen deutlich, dass sich die Diffusionskoeffizienten in den drei ersten (unpolaren) Lösungsmitteln bei einem recht grossen hydrodynamischen Radius von 4,5 Å bestimmen lassen, während zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten in den drei Alkoholen der recht kleine Radius 3,6 Å bessere Resultate liefert.

- Bei der Methode nach Spornol und Wirtz [42] (Kolonnen 7 und 8) wird der Mikroreibungsfaktor f nach einer empirisch gefundenen Abhängigkeit von r_L/r berechnet und zusätzlich mit der reduzierten Temperatur T_r (4.5) korrigiert

$$f = \left(0,16 + 0,4 \frac{r}{r_L}\right) (0,9 + 0,4 T_r^{PY} - 0,25 T_r^L) \quad (4.4)$$

$$T_r = \frac{T - T^f}{T^b - T^f} \quad (4.5)$$

T^f = Gefriertemperatur

T^b = Siedetemperatur

Wie aus (4.5) sofort ersichtlich ist, wird $T_r^{PY} < 0$, da $T < T^f$.

Die in Kolonne 7 stehenden Werte wurden mit $T_r^{PY} = 0$, diejenigen in Kolonne 8 mit $T_r^{PY} = -0,55$ berechnet. Im ersten Fall werden Diffusionskoeffizienten in den unpolaren Lösungsmitteln recht gut genähert (mit $r_{PY} = 4,7$ Å), im zweiten eher die Werte in den Alkoholen, für die aber die Methode nicht gilt.

- Die drei weiter aufgeführten Näherungen nach Scheibel [43], Lusis und Ratcliff [44] und Wilke & Chang [45] (Kolonnen 9-11) benützen die Molvolumina statt der Radien und ergeben auch keine besseren Werte als die vorne beschriebenen Methoden.

Die meisten der oben erwähnten Methoden zur Abschätzung von Diffusionskoeffizienten ergeben also annehmbare Werte für die unpolaren Lösungsmittel, liefern aber für Alkohole generell zu tiefe Werte. Die Stokessche Beziehung $kT/4\pi\eta r$, die auch für zwei der drei Alkohole akzeptable Näherungen liefert, darf wegen des unrealistisch tiefen Radius von Pyren nicht überbewertet werden.

Nach den Überlegungen dieses Abschnitts sollte der hydrodynamische Radius von Pyren im Bereich von 3.6 bis 4.7 Å liegen. Hierbei scheint $r = 4,7 \text{ Å}$ realistischer, weil erfahrungsgemäss die Abschätzung nach Spornol & Wirtz Diffusionskoeffizienten in nicht assoziierenden Flüssigkeiten recht gut beschreiben. $r = 4,7 \text{ Å}$ stimmt auch mit folgender Überlegung überein: In Tabelle 14 sind nach verschiedenen Methoden ermittelte Molekylvolumina und daraus berechnete Radien von Kugeln gleichen Volumens angegeben. Ausserdem sind Zylinderradien aufgeführt, die sich bei Annäherung des Moleküls durch einen Zylinder der Höhe $3,2 \text{ Å}$ ergeben.¹⁾ Es ist zu erwarten, dass sich das Molekül bei der Diffusion weder als eine Kugel noch wie ein Zylinder benehmen wird, sondern eher wie ein Mittel beider Formen.

Der Mittelwert aller Einzelwerte von Tabelle 14 beträgt $4,6 \text{ Å}$ und ohne die in Klammern gesetzten Werte $4,7 \text{ Å}$.

¹⁾ Die "Dicke" eines π -Systems wird in [49] und [50] mit $3,7 \text{ Å}$ angegeben, der van der Waals-Radius von H laut [49] mit $1,2 \text{ Å}$: Eine Mitteilung über 16 C- und 10 H-Atome ergibt eine mittlere Dicke von $3,2 \text{ Å}$.

Tabelle 14: Molekülradien aus verschiedenen Bestimmungsarten, als Kugeln und als Zylinder der Dicke 3.2 Å betrachtet.

Bestimmungsart des Volumens	Molekül- volumen [Å ³]	Kugel- radius [Å]	Zylinder- radius [Å]
Dichteste Kugelpackung van der Waals [47]	196	3.6	4.4
Molvolumen	264	4.0	5.1
Le Bas [45]	364	4.4	6.0
aus Atomlagen [51]	(282) ¹⁾	(4.1) ¹⁾	5.3
aus Bindungsinkrementen	(267) ¹⁾	(4.0) ¹⁾	5.2

1)

Aus den Atomlagen [51] und den Bindungsinkrementen war wohl ein mittlerer Zylinderradius zugänglich, nicht aber das Volumen, das unter Annahme der obigen Dicke (3,2 Å) berechnet wurde.

4.2.2. Der Annihilationsabstand (Reaktionsabstand)

Die Berechnung der diffusionskontrollierten Reaktionskonstanten aus den Diffusionskoeffizienten erfolgt nach der Beziehung von Smoluchowski (für zwei gleiche Partner) (4.6) und benötigt als weitere Information den Reaktionsabstand ρ der beiden Reaktionspartner

$$2 \cdot k_D = 4\pi \cdot \rho \cdot N \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot D_{AB} \quad (4.6)$$

(N = Avogadrozahl, D_{AB} = Diffusionskoeffizient der Substanz A im Lösungsmittel B)

Wird dieser Abstand gleich dem doppelten hydrodynamischen Radius (wie er zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten benötigt wird) gesetzt ($\rho = 2r$), so ergibt der obige Ausdruck von Smoluchowski mit der Stokes-Einstein-Beziehung

zusammen die Gleichungen nach Einstein-Smoluchowski (4.7) bzw. (4.7a) [46], die mit dem Mikroreibungsfaktor modifizierte Form.

$$2 \cdot k_D = \frac{8RT}{3000 \cdot \eta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{8RT}{2000 \cdot \eta} \quad (4.7)$$

$$2 \cdot k_D = \frac{8RT}{3000 \cdot \eta \cdot f} \quad (4.7a)$$

Die mit (4.7) und (4.7a) berechneten k_D -Werte sind aber auch bei Zutreffen der obigen Annahme fraglich, einerseits konnten die Diffusionskoeffizienten nach der Stokes-Einstein-Beziehung nur mit einem zu kleinen Radius ($3.6 \text{ \AA}$) verifiziert werden, der in (4.6) wieder als halber Reaktionsradius eingeht. $\rho/2 = 3.6 \text{ \AA}$ muss dann zu tiefe Werte für k_D liefern.

Andererseits kann (4.7a) nur in jenen Fällen annähernd richtige Werte voraussagen, welche auch D_{AB} nach (4.2) bis (4.5) richtig nähern.

Als zusätzliche Schwierigkeit zur Abschätzung von ρ kommt noch dazu, dass ρ nicht unbedingt dem doppelten hydrodynamischen Radius r entsprechen muss; es liegt im Bereich des Möglichen, dass die Annihilation schon auf grössere Distanz stattfindet, wie dies zur Erklärung des Excimeren-Monomeren-Verhältnisses von Wyrsh und Labhart [13] und auch anderen Autoren [9] postuliert wird. Lendi-Gerber-Labhart [2] benötigen zur Berechnung der Magnetfeldeffekte allerdings einen Abstand von $6-10 \text{ \AA}$, was wieder gut zum doppelten hydrodynamischen Radius von $4.7 \text{ \AA}$ passen würde. In Ermangelung besserer Abschätzungen wird deshalb im folgenden ρ gleich dem doppelten hydrodynamischen Radius von $4.7 \text{ \AA}$ gesetzt.

In Tabelle 15 sind k_D -Werte zusammengestellt, wie sie nach (4.6, (4.7) und (4.7a) erhalten werden.

Tabelle 15: Nach verschiedenen Methoden erhaltene k_D -Werte in $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Lösungsmittel	T [°C]	I [cP]	I	II	III	IV	V
n-Hexan	25	0.30	20.8	10.9	16.3	19.1	22.5
	-14	0.45	12.1 ¹⁾	6.4	9.6	11.1	12.0
	-37	0.60	8.3 ¹⁾	4.4	6,5	7.6	7.9
	-69	1.08	4.0 ¹⁾	2.1	3.1	3.6	3.6
Isooctan	25	0.48	14.1	6.9	10.3	12.6	14.5
Tetrahydrofuran	25	0.45	13.7	7.3	10.0	12.1	13.5
Diäthyläther	25	0.23	26.8 ²⁾	14.4	21.5	24.5	30.0
Methanol	25	0.55	12.9	6.0	9.0	8.7	8.9
Äthanol	25	1.14	6.4	2.9	4.3	4.5	4.8
Isopropanol	25	1.92	5.1	1.7	2.6	2.8	3.0

1) Mit $D\sqrt{T}/\eta$ aus n-Hexan 25°C bzw. 2) Tetrahydrofuran umgerechnet

$$\text{I } k_D = 4\pi \cdot N \cdot 10^{-3} \cdot \rho \cdot D \quad ; \quad \rho = 9.4 \text{ \AA}$$

$$\text{II } k_D = \frac{4RT}{3000 \cdot \eta} \quad \text{IV } k_D = \frac{4RT}{3000 \cdot \eta \cdot f} \quad \begin{array}{l} f \text{ nach Gierer \& Wirtz} \\ r = 4.5 \text{ \AA} \end{array}$$

$$\text{III } k_D = \frac{4RT}{2000 \cdot \eta} \quad \text{V } \begin{array}{l} f \text{ nach Spornol \& Wirtz mit } T_r^{\text{Py}} = 0 \\ r = 4.7 \text{ \AA} \end{array}$$

Die Werte für Pyren in n-Hexan bei tiefen Temperaturen und Pyren in Diäthyläther unter I wurden mit T/η aus dem 25°-Wert bzw. aus Pyren in Tetrahydrofuran umgerechnet. In der weiteren Diskussion werden nur die unter I angegebenen Werte verwendet.

4.3. Annihilationsparameter

Tabelle 16 zeigt eine Zusammenstellung von k_D , (I in Tabelle 15), k_2 und V und die nach Kapitel 2.2 daraus berechneten Annihilationsparameter F_T , F_S und F_G bei Zimmertemperatur. Die k_2 - und V -Werte in den Kolonnen 2 und 3 sind die gewogenen Mittelwerte der Kolonnen 5 und 7 von Tabellen 2 bis 8. Die Mittelung erfolgt mit Gewichten, weil die obigen Resultate mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten I_A (1. Kolonnen der Tabellen 2-8) erhalten wurden. Kleine I_A führen wegen der schwächeren Messsignale zu grösseren Fehlern, die sich in entsprechend grossen Streuungen der Parameter ausdrücken.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Messresultate für Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur

Lösungsmittel	$k_D \cdot 10^{-9}$ [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$k_2 \cdot 10^{-9}$	V	F_T	F_S	F_G
Fehler	15%	20%	10%	25%	30%	30%
Methanol	12.5	15.3	10.0	0.81	0.12	1.11
Äthanol	6.4	6.1	9.6	1.05	0.10	0.89
Isopropanol	5.1	5.5	8.8	0.92	0.13	1.00
Tetrahydrofuran	13.7	8.2	6.5	1.40	0.10	0.54
Diäthyläther	26.8 ¹⁾	16.3	6.8	1.39	0.09	0.55
Isooctan	14.1	10.6	6.7	1.25	0.12	0.68
n-Hexan	20.8	18.1	7.5	1.13	0.12	0.79

In den Kolonnen 4, 5 und 6 stehen die nach den Gleichungen (2.18), (2.25) und (2.26) berechneten Annihilationsparameter F_T , F_S und F_G . Die Fehler dürfen sich nach 4.1.3 in der Grössenordnung 20-25% bewegen.

Entsprechende Angaben finden sich in Tabelle 17 für Pyren in n-Hexan bei verschiedenen Temperaturen, die aus den Werten in Tabellen 8-11 erhalten werden.

Tabelle 17: Pyren in n-Hexan bei verschiedenen Temperaturen
 ϕ_{ST} -Werte zur Berechnung von F_S und F_G aus
Tabelle 1

T [°C]	$k_D \cdot 10^{-9}$ [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$k_2 \cdot 10^{-9}$	V	F_T	F_S	F_G
25	20.8	18.1	7.5	1.13	0.12	0.79
-14	12.1	8.1	7.7	1.34	0.09	0.60
-31	8.3	5.4	7.3	1.35	0.09	0.58
-69	4.0	3.2	7.8	1.20	0.11	0.72

Der Vergleich der k_2 - mit den k_D -Werten in Tabelle 16 zeigt, dass in den stark polaren Alkoholen beide vergleichbar sind, bei den unpolaren Lösungsmitteln k_2 aber wenig bis deutlich kleiner als k_D ausfällt. Dieser Sachverhalt äussert sich ebenfalls in den F_T -Werten, die zeigen, dass bei der Triplet-Triplett-Annihilation rund die Hälfte bis zwei Drittel der Triplettmoleküle in Bestätigung des in Kapitel 2 vorausgesagten Verhaltens zurückgebildet werden. Bemerkenswert ist weiter die Konstanz von F_G . Der Durchschnitt aus Tabelle 16 ergibt sich zu 0.11 ± 0.01 , der von Tabelle 17 zu 0.10 ± 0.02 , was exakt der Bildungswahrscheinlichkeit des Singulettpaarzustandes entspricht. Offensichtlich sind gleichzeitig beide

Bedingungen erfüllt: $\phi_{QS} \approx 0$ (vgl. Gleichung (2.21)) und $k_{-1} \ll \lambda_S$ (vgl. (2.15)). Die F_G -Werte in beiden Fällen verhalten sich entgegengesetzt zu den F_T , was wegen $F_T + F_S(1 - \phi_{ST}) + F_G = 2$ bei den konstanten F_S nicht weiter verwundert.

Unter Verwendung der Beziehung $F_S = 1/9$ können F_T und F_G mit Hilfe von V berechnet werden (Gleichungen (4.7) und (4.8)), was die Fehler auf etwa 10% (Fehler von V) reduziert.

$$F_T = 2 - \frac{V - \phi_{ST}}{9} \quad (4.7)$$

$$F_G = \frac{V - 1}{9} \quad (4.8)$$

Tabelle 18 zeigt die so erhaltenen Werte, die das oben erwähnte Verhalten von F_T und F_G mit kleinerer Streuung wiedergeben: F_T nimmt mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels zu, F_G von 1 bis auf etwa 2/3 ab.

Tabelle 18: Mit $F_S = 1/9$ exaktere Werte für F_T und F_G

Nr.		T [°C]	F_T	F_G
1	Methanol	25	0.93	1.00
2	Äthanol	25	0.98	0.96
3	Isopropanol	25	1.06	0.87
4	Tetrahydrofuran	25	1.32	0.61
5	Diäthyläther	25	1.29	0.64
6	Isooctan	25	1.30	0.63
7	n-Hexan	25	1.21	0.72
8		-14	1.18	0.74
9		-37	1.22	0.70
10		-69	1.16	0.76

Auffallend in Tabellen 17 und 18 unten ist ferner die Temperaturunabhängigkeit der Annihilationsparameter, zumindest für diesen Fall kleiner Viskositäten.

5. DISKUSSION

5.1. Verträglichkeit mit dem Modell

Nach Abschnitt 4.3 ist $\phi_{QS} = 0$ und $k_{-1} \ll \lambda_S$, so dass $f_S = 1/9$ folgt. Gleichung (2.20) wird demzufolge mit $\phi_{ST} = 0.38$ zu

$$F_T = 1.82 - \{f_T + f_Q (2 - \phi_{QT})\}$$

Wie in Tabelle 18 gezeigt, hängt F_T in n-Hexan nicht von der Temperatur ab. Dies bedeutet, dass $f_T + f_Q(2 - \phi_{QT})$ temperaturunabhängig ist. Nach dem Modell entsprechen die durch k_{-1} , λ_T und λ_Q beschriebenen Prozesse jeweils Dissoziationen in separierte Moleküle aus den Paarzuständen, die nur sehr geringe Bindungsenergien aufweisen [2]. Damit ist anzunehmen, dass diese Grössen nahezu gleiche Temperaturabhängigkeiten zeigen sollten, womit f_T und f_Q temperaturunabhängig werden. Die Temperaturunabhängigkeit von F_T lässt dann weiter den Schluss zu, dass entweder ϕ_{QT} temperaturunabhängig ist oder dass ϕ_{QT} bei allen Temperaturen klein gegen 2 ist.

In Abbildung 12 ist F_T gegen die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels aufgetragen. Man erkennt, dass F_T mit steigender Polarität abnimmt, das heisst $f_T + f_Q(2 - \phi_{QT})$ zunimmt. Die Phosphoreszenz von Pyren zeigt nur sehr schwache Solvatochromieeffekte, womit der Triplettzustand offenbar wenig vom Lösungsmittel beeinflusst wird. Deshalb wird hier angenommen, dass f_T lösungsmittelunabhängig ist und die Abnahme von F_T auf eine Zunahme von $f_Q(2 - \phi_{QT})$ zurückzuführen ist. Dies wäre mit einem Charge-Transfer-Charakter der Quintettmoleküle verträglich [52].

Aus der absoluten Grösse von F_T ($0.93 \leq F_T \leq 1.32$, Tabelle 18) folgt für den Wertebereich von $f_T + f_Q (2 - \phi_{QT})$ ein Bereich von

0.50 bis 0.89.

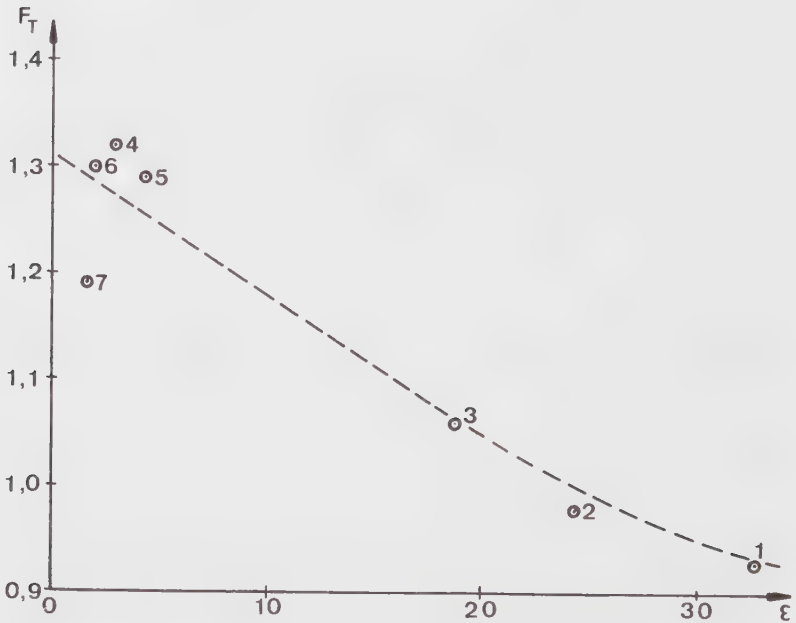


Abb. 12: Abhängigkeit der F_T von der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ
Numerierung siehe Tabelle 18

Nach Kapitel 2.1 gelten die folgenden Bereiche für f_T , f_Q und ϕ_{QT} :

$$0 \leq f_T \leq 1/3 ; \quad 0 \leq f_Q \leq 5/9 ; \quad 0 \leq \phi_{QT} \leq 1$$

Die experimentellen Werte von F_T sind mit diesen möglichen Bereichen verträglich. Weiter lässt sich mit dem Maximalwert $f_T = 1/3$ und dem Minimalwert von $\phi_{QT} = 0$ eine untere Grenze von f_Q von 0.08 angeben. Aus der oberen Grenze 0.89 erhält man mit $f_T = 1/3$ und $\phi_{QT} = 1$ für f_Q den oberen Grenzwert von 0.56. Dies zeigt, dass der Quintettkanal für die Desak-

tivierung eine Rolle spielen muss, wie es auch aus Untersuchungen der Magnetfeldabhängigkeit der Triplet-Triplett-Annihilation gefolgert wurde [2].

5.2. Über Singulettzustände desaktivierender Anteil

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass in allen gemessenen Fällen ein Neuntel der Paarzustände über den Singulettkanal desaktivieren, was bedeutet, dass nur $\frac{F_S}{2} \phi_F = 3.4 \%$ aller annihilierenden Tripletmoleküle zu einem verzögerten Fluoreszenzquant führen, während der Rest entweder direkt zu Grundzustandsmolekülen desaktiviert ($F_G/2$) oder Triplets zurückliefert ($F_T/2$). Eine Beteiligung von Quintettzuständen und -molekülen an der Emission kann mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Unter diesen Aspekten entfällt das Modell von Birks [7], der zur Erklärung des Verhältnisses von Excimeren- zu Monomerenfluoreszenz die Monomerenemission auf $(TT)^3$ zurückführt, während $(TT)^1$ und $(TT)^5$ Excimerenfluoreszenz ergeben.

Naqvi [14] erklärt dieses Verhältnis mit einem Modell, wonach $S^* + S_0$ durch Re-encounter mit grösserer Wahrscheinlichkeit Excimerenpaare $S_0 S^*$ ergäben als beim rein diffusionskontrollierten Fall der spontanen Fluoreszenz. Weil T eine viel längere Lebensdauer als S^* hat, müssten die aus der Dissoziation stammenden Tripletmoleküle in viel stärkerer Masse Re-encounter eingehen, was eine positive Korrelation von F_S mit F_T bewirken sollte. Eine solche Abhängigkeit kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden (vgl. Tabelle 16). Das Modell der lokalen Grundzustandskonzentration [53] unterscheidet sich prinzipiell nicht vom Re-encountermodell und kann mit den gleichen Argumenten widerlegt werden.

Annihilation durch Austauschwechselwirkung über grössere Distanzen, wie sie für hochviskose Lösungsmittel und tiefe

Temperaturen nachgewiesen wurde [54-59], kann in den vorliegenden Fällen vernachlässigt werden, da der wahrscheinliche Annihilationsabstand ($9-10 \text{ \AA}$) dem doppelten hydrodynamischen Radius entspricht.

Am wahrscheinlichsten bleibt für grosse T/η -Werte das Modell von Lendi-Gerber-Labhart, wonach das Verhältnis der beiden verzögerten Emissionen durch die gegenseitige Orientierung der Annihilationspartner gegeben ist. Bei hohen Temperaturen bzw. tiefen Viskositäten erfolgt die Reorientierung so rasch, dass eine Emission aus der sandwichartigen Excimerenstruktur weniger wahrscheinlich wird ($\tau_{\text{reorient}} \ll \tau_F$). Umgekehrt wird bei tiefen Temperaturen bzw. hohen Viskositäten das verzögerte Fluoreszenzquant emittiert, bevor die Excimerenlage eingenommen werden kann. Im Zwischenbereich bei vergleichbaren Reorientierungs- und Fluoreszenzlebensdauern kann vermehrt Emission aus der energetisch leicht bevorzugten Sandwichstruktur auftreten. Das Maximum im T/η -Verlauf kann so wenigstens qualitativ erklärt werden.

5.3. Zur Rolle von Ionen bei der Triplet-Triplett-Annihilation

Die Bildung freier Ladungsträger (= Ionen) wurde im hier benutzten Modell bewusst vernachlässigt. In unpolaren Lösungsmitteln ist nämlich erwiesen, dass die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen eines Ionenpaares als Folge der Triplet-Triplett-Annihilation sehr klein ist ($10^{-2} - 10^{-4}$). Zu den Vorgängen in polaren Medien sind die Meinungen geteilt [15, 60-66], jedoch belegen die folgenden Argumente, warum auch in polaren Medien freie Ionen praktisch nicht entstehen:

- Die Rekombinationsfluoreszenz sollte in polaren Lösungsmitteln F_S erhöhen, was nicht beobachtet wird.
- Das Auftreten von Ionen bedingt das in Kapitel 6 geschilderte Einschaltverhalten, das aber nur bei länger bestrahl-

ten Proben beobachtet wird. Für Proben ohne dieses Einschaltverhalten (siehe Kapitel 2.3) darf deshalb die Bildung freier Ladungsträger vernachlässigt werden.

- Ionen beeinflussen durch Löschung und Rekombination die Kinetik der Triplettmoleküle, was sich bei Auswertungen von Abklingkurven in signifikant zu tiefen d-Werten der Durbin-Watson-Statistik [24] äussern würde. Dieser Sachverhalt wurde durch Auswertungen der Kinetik von Proben mit und ohne Einschaltverhalten voll bestätigt.

5.4. Vergleich mit Literaturwerten

Wohl existieren noch keine Bestimmungen von F_S , F_T und F_G , doch können aus einigen Literaturdaten [67-70] Näherungswerte für F_S zum Vergleich mit dem hier gefundenen Wert (~ 0.1 , Tabelle 17) bestimmt werden.

Der Wert von Parker für Pyren in Äthanol [67] scheint mit $p_C = 0.27$ (F_S in unserer Notation) extrem hoch. Er wurde jedoch mit $\phi_{ST} = 0.27$ und $k_D = 5.7 \cdot 10^9$ erhalten. Setzt man $\phi_{ST} = 0.38$ und $k_D = 6.4 \cdot 10^9$ (siehe Tabelle 15), so ergibt sich $p_C = 0.12$, was sehr gut mit den Resultaten dieser Arbeit übereinstimmt.

Dies ist die einzige Literaturangabe zu Pyren, hingegen existieren eine Reihe von Arbeiten über andere Aromaten [68-70]. Kichuchi, Kokubin und Koizumi [68] bestimmten für Anthracen in Äthanol $p = 0.077$, der sich aber wegen eines unvollständigen Ansatzes (die Desaktivierung zum Grundzustand wurde nicht berücksichtigt) nicht in F_S überführen lässt. Auch liegt die Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 3.7 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sehr niedrig. Entsprechende Werte von Adamczyk und Wilkinson [71] betragen $5.7 \cdot 10^9$ und von Dempster, Morrow und Quinn [72] $7 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ebenso kleine k_2 erhalten Tfibel und Lindquist [69] für Anthracen in Äthanol ($3 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), die damit p_e

zu 0.08 in Bestätigung des Parkerschen Wertes [67] bestimmten. p_e entspricht in unserer Notation $F_S/(2-F_T)$ und ergäbe für Pyren in Äthanol (vgl. Tabelle 18) $p_e \approx F_S$. $p_0 \equiv F_S$ grenzen die Autoren zu $0.08 \leq p_0 \leq 0.15$ ein.

Die drei zu 1,2-Benzanthracen vorliegenden Arbeiten [12, 67, 70] zeigen widersprechende Resultate. Parker [67] bestimmte p_C (ohne Angabe von Lösungsmittel und Temperatur) zu 0.21, während Wyrsch [12] $p_C = 0.6$ erhielt.

Letztere Messungen wurden nur bei tiefen Temperaturen [-60 bis -140°C) in Äthanol ausgeführt und ergaben k_2 -Werte, die zwei- bis dreimal über dem nach Gleichung (4.7) erwarteten liegen. $F_S \approx 0.6$ darf deshalb sicher nicht mit den vorliegenden Messungen verglichen werden. Aus den Resultaten von Staerk [70] für 1,2-Benzanthracen in n-Hexan kann mit den erhaltenen $\gamma_S/\gamma_a \hat{=} \frac{2}{V-\phi_{ST}} V$ zu 7.2 berechnet werden. Der entsprechende Wert für Pyren beträgt 7.5 (Tabelle 16), und auch die k_2 liegen sehr ähnlich (1.9×10^{10} im Vergleich zu 1.8×10^{10} der vorliegenden Arbeit an Pyren). Aus diesen Angaben kann bei Verwendung des k_D -Wertes von $k_D = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Pyren), was angesichts von 20% Fehler gerechtfertigt ist, F_S zu 0.14 und F_T zu 1.10 erhalten werden. Für Pyren (Tabelle 16) betragen sie 0.12 bzw. 1.13.

Damit ist es recht wahrscheinlich, dass auch 1,2-Benzanthracen und Anthracen ein ähnliches Annihilationsverhalten wie Pyren zeigen. Die F_S von Naphthalin liegen nach Parker [67] und Tfibel und Lindquist [69] bei 0.5. Wird allerdings $k_D = 7.1 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet, die auf die Viskosität von Cyclohexan umgerechnete Diffusionskonstante von Pyren in n-Hexan, so ergeben die Messungen von Tfibel und Lindqvist [69] statt 0.52 nur 0.24. Trotzdem wäre diese Substanz im Hinblick auf $\phi_{QS} > 0$ einer näheren Prüfung wert.

6. UNTERSUCHUNGEN ZUR PHOTOCHEMIE DES SYSTEMS

6.1. Phänomenologie

Seit längerer Zeit ist bekannt, dass die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe auch in sauerstofffreien Lösungen photochemischen Reaktionen unterliegen [73,74], allerdings in der Regel mit kleinen Ausbeuten.

Einige der Photoprodukte können als Triplett-Energie-Akzeptoren auftreten und deshalb die Kinetik von Donortripletts beeinflussen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass solche Akzeptoren untereinander oder mit Donortripletts Homo- oder Hetero-Annihilation eingehen. Nach Parker [74-76] genügen schon kleinste Mengen, um Spektren der verzögerten Fluoreszenz zu verändern.

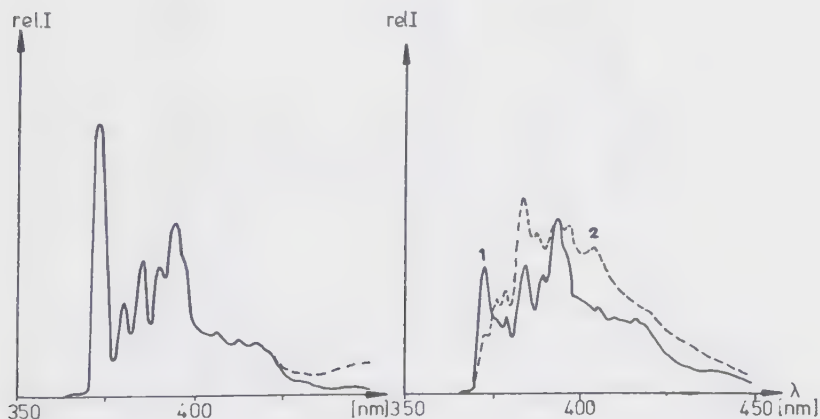


Abb. 13: Spektren der spontanen (—) und verzögerten (---) Fluoreszenz einer $3 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ Pyrenprobe in Äthanol vor und nach 20 h Bestrahlung

Abb. 13 zeigt die Lumineszenz einer Pyrenprobe in Äthanol vor und nach 20 Stunden Bestrahlung (Quantenfluss ca. $2 \cdot 10^{16}$ Q/s). In den Spektren der bestrahlten Probe verschwinden einzelne typische Pyrenbanden und neue Banden erscheinen, wobei diese Änderungen im verzögerten Fluoreszenzspektrum sehr viel ausgeprägter sind.

Im Absorptionsspektrum sind erst nach sehr langen Bestrahlungszeiten Änderungen festzustellen. Abbildung 14 zeigt die

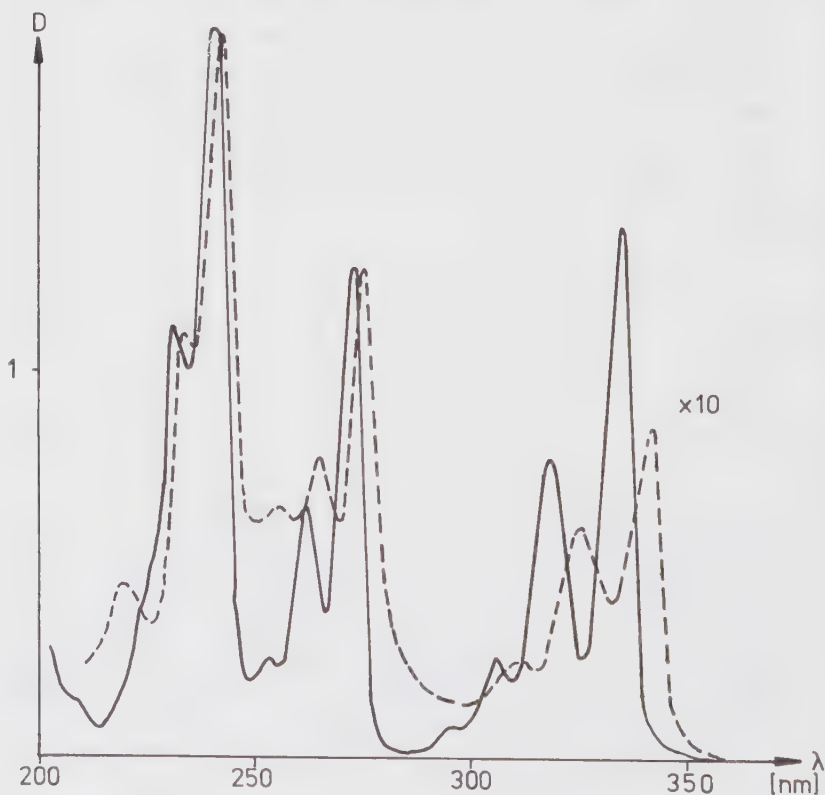


Abb. 14: Absorptionsspektren von 20 h bestrahltem Pyren in Äthanol nach Auftrennung im Hochdruckflüssigkeitschromatographen Pyren (—), Photoprodukt (---)

Absorptionsspektren von Pyren (—) und einem Photoprodukt (---) nach Trennung im Hochdruckflüssigkeitschromatographen. Die Ähnlichkeit der beiden Spektren deutet auf eine pyren-ähnliche Verbindung, wahrscheinlich ein substituiertes Pyren.

Das Massenspektrum einer in Tetrahydrofuran bestrahlten Probe zeigt neben dem Hauptpeak bei Molekulargewicht 202 zwei neue Peaks bei 295 und 247. Offensichtlich hat ein Einbau von Lösungsmittelmolekülen bzw. -fragmenten stattgefunden.

Die Intensität der verzögerten Fluoreszenz nimmt im Verlauf der Bestrahlung langsam aber kontinuierlich ab. Dies ist auf die Verkürzung der Triplettlebensdauer durch Quenchprozesse zurückzuführen, wie Auswertungen der bei 373 nm (Stelle 1 in Abb. 14) aufgenommenen Abklingkurven ergeben. Analoge Auswertungen an Stelle 2 zeigen deutlich längere Lebensdauern der neuen Emission. Zunehmende Bestrahlungszeit hat signifikant kleinere d-Werte [24] zur Folge, ein Indiz dafür, dass die Desaktivierung der Triplettmoleküle nicht mehr rein nach der angenommenen Kinetik verläuft.

Alle diese Beobachtungen sind verträglich mit der Annahme, dass durch die Bildung der Photoprodukte ein Triplettenergie-Donor-Akzeptorsystem entsteht, in welchem die Photoprodukte als Akzeptoren ihrerseits Hetero- und Homoannihilation eingehen.

6.2. Untersuchungen an Donor-Akzeptor-Systemen

Zum besseren Verständnis der Triplett-Donor-Akzeptor-Vorgänge wurden solche Systeme durch Zugabe anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Pyrenproben erzeugt und deren Spektren und Kinetik ausgewertet. Weil substituierte Pyrene als Akzeptoren nicht in der erforderlichen Reinheit erhältlich waren, mussten Ersatzsubstanzen gesucht werden. Nach Nordin und Strong [77] spielt die Lage der Donor- und

Akzeptortriplettenenergien bei den zu untersuchenden Prozessen eine entscheidende Rolle. Als Akzeptoren boten sich zwei Substanzen an: Einerseits 1,2-Benzanthracen mit einer Triplettenenergie von $16'800\text{ cm}^{-1}$, die sehr nahe bei der von Pyren liegt ($16'900\text{ cm}^{-1}$) und andererseits Perylen mit $12'400\text{ cm}^{-1}$.¹⁾

Die kinetischen Resultate sind mit der Theorie von Nordin und Strong verträglich und zeigen für Perylen eine vollständige, für 1,2-Benzanthracen hingegen praktisch keine Triplettenenergieübertragung. Auch die verzögerten Fluoreszenzspektren dieser Systeme können im Sinne der sensibilisierten verzögerten Fluoreszenz verstanden werden [78].

Rechnerische Simulation mit einem Runge-Kutta-Programm [79] ergab, dass sich Akzeptorkinetik überhaupt nicht und die Donorhomoannihilation nur bei kleinen Akzeptorkonzentrationen nach einer Kinetik erster und zweiter Ordnung nähern lassen, während die Kinetik der Heteroannihilation eine Mittelstellung einnimmt. Für Akzeptorkonzentrationen, bei welchen die Hetero- gegenüber der Donorhomoannihilation vernachlässigbar bleibt (vgl. [78]), wird praktisch nur k_1 beeinflusst. Sobald die Heteroannihilation vergleichbare Ausmasse annimmt, sind aufgrund der Durbin-Watson-Statistik Auswertungen nach 1. und 2.Ordnung nicht mehr zulässig.

6.3. Einfluss von Photoionen auf die Triplettkinetik

Länger bestrahlte Proben zeigen zusätzlich zu den hier dargestellten Phänomenen noch ein Verhalten, das auf den Einfluss

¹⁾ Perylen hat eine sehr kleine Triplettausbeute, weshalb die Phosphoreszenz nicht direkt zugänglich ist. Sie kann hingegen mittels einer Pyren-Perylen-Probe in Äthanol bei -120°C gemessen werden. Das Emissionsmaximum liegt bei 805 nm.

von Photoionen zurückzuführen ist: Nach Einschalten des Anregungslichtes erreicht das Signal der verzögerten Fluoreszenz sehr rasch einen Spitzenwert und nimmt anschliessend langsam ab, um nach mehreren Sekunden auf einem konstanten Wert zu bleiben (vgl. Abb. 15).

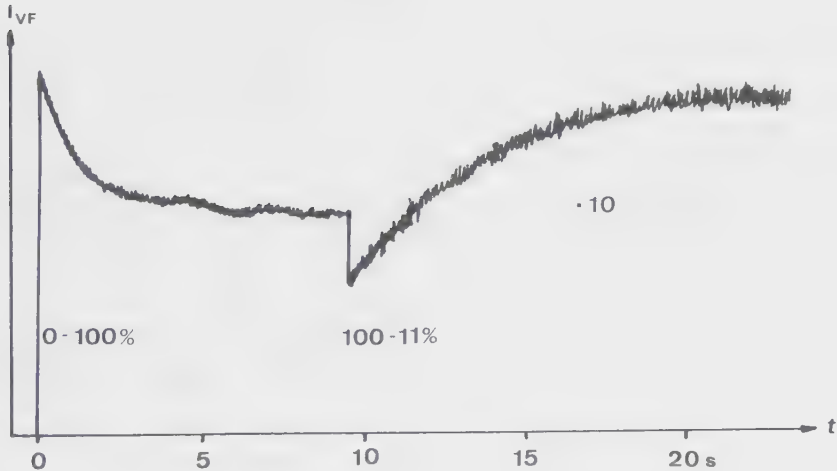


Abb. 15: Verhalten einer bestrahlten Probe nach Einschalten und nach plötzlichem Abschwächen des Anregungslichtes von 100 auf 11%

Bei anschliessender schlagartiger Abschwächung des Anregungslichtes erfolgt analog dazu ein langsamer Anstieg des verzögerten Fluoreszenzsignals zu einem konstanten Wert. Nach genügend langer Dunkelpause (mehrere Minuten) erreicht das Einschaltsignal denselben Spitzenwert.

Abbildung 16 zeigt von einer 20 Stunden in Äthanol bestrahlten Pyrenprobe die kinetischen Parameter k_1 und $I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$ im Verlauf ihres Einschaltverhaltens. Daraus ist ersichtlich, dass sich mit der Intensität der verzögerten Fluoreszenz nur k_1 ändert, nicht aber $I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$ bzw. k_2 . Durch die Anregung

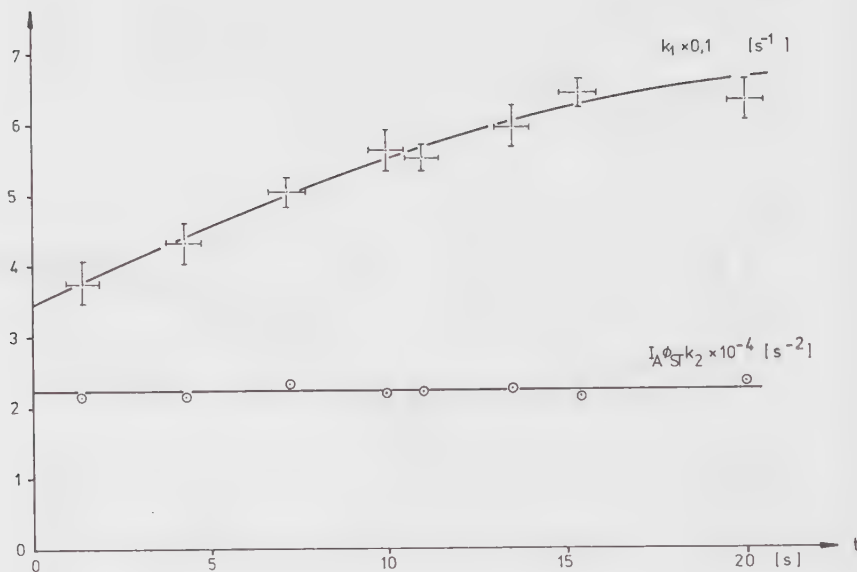


Abb. 16: k_1 und $I_A \cdot \phi_{ST} \cdot k_2$ bei Einschaltverhalten

wird in einem reversiblen Prozess ein Triplettlöcher erzeugt, dessen Konzentration von Bestrahlungsdauer und -intensität abhängt, und der bei Abschalten des Anregungslichtes wieder verschwindet.

Simultane Messungen von Photoleitfähigkeit und Intensität der verzögerten Fluoreszenz zeigen, dass der Abnahme des verzögerten Fluoreszenzsignals eine Zunahme der Konzentration an freien Ladungsträgern entspricht und umgekehrt. Bei zugeschaltetem elektrischen Feld ($\geq 500 \text{ V/cm}$) ist die Abnahme der verzögerten Fluoreszenz viel weniger ausgeprägt. Bei dauernder Anregung kann das Ein-Ausschaltverhalten auch durch das Weg- und Zuschalten des elektrischen Feldes erzeugt werden.

Aus diesen Beobachtungen darf der Schluss gezogen werden, dass es sich beim durch die Bestrahlung erzeugten Quencher um Photoionen handeln muss, die aber nicht mehr weiter am Annihilationsprozess teilnehmen, weil sonst intensitätsabhängig deutlich verschiedene Spektren der verzögerten Fluoreszenz gemessen werden müssten. Weil neue Proben kein Einschaltverhalten zeigen, dürfen Photoionen nur in bestrahlten Proben in erheblichem Ausmass auftreten (vgl. Kapitel 5.3). Die Vermutung liegt nahe, dass Photoionen bevorzugt durch die Heteroannihilation erzeugt werden. Wegen des zu grossen Arbeitsaufwandes musste aber auf die Klärung dieser Fragen verzichtet werden. Trotzdem kann aus den obigen Ausführungen bestimmt werden, unter welchen Bedingungen sich k_2 einwandfrei bestimmen lässt: Die Proben dürfen sich weder in spontanen und verzögerten Fluoreszenzspektren unterscheiden, noch dürfen sie in erheblichem Ausmass das hier geschilderte Einschaltverhalten zeigen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Ein bestehendes Phosphoroskop wurde durch den Einbau eines Lichtfaserleiters so modifiziert, dass sich neben der verzögerten auch die spontane Fluoreszenz simultan erfassen lässt. Aus dem Verhältnis der beiden Emissionen, den kinetischen Konstanten der verzögerten Fluoreszenz und den parallel dazu bestimmten Diffusionskoeffizienten ergeben sich die Bruchteile F_S , F_T und F_G , zu welchen bei der Triplett-Triplett-Annihilation angeregte Singulett-, Triplett- und Grundzustandsmoleküle entstehen. Messungen an Pyren in verschiedensten Lösungsmitteln und bei verschiedensten Temperaturen zeigen, dass F_S in allen Fällen innerhalb der Messgenauigkeit gleich $1/9$ ist, während F_T und F_G eine gegenläufige Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität aufweisen. F_T steigt von 0.93 für polarstes auf 1.32 für unpolarstes Medium an. F_G als Ergänzung zu $2 - F_S \cdot \Phi_F = 1.93$ sinkt entsprechend von 1.00 in polaren auf 0.61 in unpolaren Lösungsmitteln. Die Resultate sind mit einer Theorie verträglich, die aus einem erweiterten Modell von Lendi, Gerber und Labhart [2] folgt. Aus den absoluten Grössen von F_S und F_T geht hervor, dass im Verlaufe der Triplett-Triplett-Annihilation auch Quintettmoleküle entstehen, die entweder zu Triplett- oder Grundzustands-, nicht aber zu angeregten Singulettmolekülen weiterreagieren.

Wahrscheinlichste Erklärung für die Lösungsmittelabhängigkeit ist die Destabilisierung der partiell ionischen Quintettmoleküle in apolarer Umgebung, die zu vermehrter Dissoziation der Paarzustände führt. Ionische Zustände als Produktzustände der Triplett-Triplett-Annihilation können mit verschiedensten Argumenten auch in polaren Lösungsmitteln ausgeschlossen werden.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley Interscience, London, 1970, S. 128.
- [2] K. Lendi, P. Gerber und H. Labhart, Chem. Phys. 18, 449 (1976).
- [3] V.G. Krishna, J. Chem. Phys. 46, 1735 (1967).
- [4] Ref. [1], S. 394.
- [5] K.R. Naqvi, Chem. Phys. Letters 1, 561 (1968).
- [6] C.A. Parker und G. Hatchard, Trans. Farad. Soc. 59, 284 (1963).
- [7] J.B. Birks, Phys. Letters 24A, 479 (1967).
- [8] J.B. Birks, B.N. Srinivasan und S.P. McGlynn, J. Mol. Spectr. 27, 266 (1968).
- [9] J.B. Birks, Chem. Phys. Letters 2, 417 (1968)
- [10] J.N. Murrell und J. Tanaka, Mol. Phys. 7, 363 (1964).
- [11] B. Stevens, Chem. Phys. Letters 3, 233 (1969)
- [12] D. Wyrsh, Dissertation, Universität Zürich, 1971, S. 89.
- [13] H. Labhart und D. Wyrsh, Chem. Phys. Letters 12, 378 (1971).
- [14] K.R. Naqvi, Chem. Phys. Letters 54, 49 (1978).
- [15] J. Spichtig, H. Bulska und H. Labhart, Chem. Phys. 15, 279 (1976).
- [16] J.B. Birks, "Organic Molecular Photophysics", Wiley Interscience, London, 1975, Bd. 1, S. 301 und 319.
- [17] Ref. [12], S. 64.
- [18] J. Spichtig, Dissertation, Universität Zürich, 1975, S. 70.
- [19] E.G. Meyer, Dissertation, Universität Göttingen, 1977, S. 79.
- [20] T. Medinger und F. Wilkinson, Trans. Farad. Soc. 62, 1785 (1966).
- [21] E.D. Wäckerlin, Dissertation, Universität Zürich, 1977, S. 95.

- [22] E.R. Pantke, Dissertation, Universität Zürich, 1972, S. 20.
- [23] B.L. van der Waerden, "Mathematische Statistik", Springer Verlag, Berlin, 1971, S. 124 ff.
- [24] J.-L. Metzger und H. Bernhard, "Least Square Analysis in Chemical Kinetics: The Durbin-Watson Test as a Sensitive Detector of Systematic Deviations from the Assumed Model", unveröffentlichter Bericht 1978, zu beziehen beim Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich (Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich). Darin zitierte Originalliteratur ist im Anhang zum Literaturverzeichnis angegeben.
- [25] C.A. Parker, "Photoluminescence of Solutions", Elsevier, Amsterdam, 1968, S. 252 und 88.
- [26] Ref. [1], S. 200.
- [27] W. Heinzelmann und H. Labhart, Chem. Phys. Letters 4, 20 (1969).
- [28] Ref. [1], S. 103.
- [29] Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Springer Verlag, Berlin, 1962, Bd. II, 8. Teil, S. 5-573 ff.
- [30] B. Stevens, M.F. Thomaz und J. Jones, J. Chem. Phys. 46, 405 (1967).
- [31] B. Stevens und M.F. Thomaz, Chem. Phys. Letters 1, 535 (1968).
- [32] P.F. Jones und S. Siegel, Chem. Phys. Letters 2, 486 (1968).
- [33] P.F. Jones und S. Siegel, J. Chem. Phys. 50, 1134 (1969).
- [34] J. Langelaar, R.P. Rettschnick und G.J. Hoijsink, J. Chem. Phys. 54, 1 (1971).
- [35] Ref. [18], S. 25.
- [36] H.J. von Tyrrell und P.J. Watkiss, Ann. Rep. Progr. Chem. 73A, 35 (1976).

- [37] J. Lipscher, Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [38] Ref. [19], S. 52.
- [39] H. Schuh und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 61, 2130 (1978).
- [40] Ref. [29], Bd. II, Teil 5a, S. 155 ff.
- [41] A. Gierer und K. Wirtz, *Z. Naturforsch.* 8a, 532 (1953).
- [42] A. Spornol und K. Wirtz, *Z. Naturforsch.* 8a, 522 (1953).
- [43] E.G. Scheibel, *Ind. Eng. Chemistry* 46, 2007 (1954).
- [44] M.A. Lusi und G.A. Ratcliff, *Canad. J. Chem. Eng.* 46, 385 (1968).
- [45] C.R. Wilke und P. Chang, *Amer. Inst. Chem. Eng. (AIChE)* 1, 264 (1955).
- [46] A.H. Alwattar, M.D. Lumb und J.B. Birks, Ref. [16], S. 403 ff.
- [47] J.T. Edward, *J. Chem. Educ.* 47, 261 (1970).
- [48] P.H. Elworthy, *J. Chem. Soc.* 1962, 3718.
- [49] *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Ohio, 53rd Ed., 1972, S. D-146.
- [50] F.A. Cotton und G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968, S. 107.
- [51] Ref. [29], Bd. I, 4. Teil, S. 393.
- [52] nach H. Labhart, private Mitteilung von K. Lendi.
- [53] Ref. [18], S. 41.
- [54] C. Tanaka, J. Tanaka, E. Hutton und B. Stevens, *Nature* 198, 1192 (1963).
- [55] C.A. Parker, *Nature* 200, 331 (1963).
- [56] Ref. [24], S. 370.
- [57] T. Azumi und S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* 38, 2773 (1963).
- [58] C.A. Parker, *Trans. Farad. Soc.* 60, 1998 (1964).
- [59] Ref. [1], S. 391.
- [60] L.P. Garry, K. de Groot und R.C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.* 49, 1577 (1968).

- [61] S.D. Babenko und V.A. Bendersky, Opt. Spectr. 28, 616 (1970).
- [62] K.H. Grellmann und A.R. Watkins, Chem. Phys. Letters 9, 439 (1971).
- [63] J.T. Richards, G. West und J.K. Thomas, J. Chem. Phys. 74, 4137 (1970).
- [64] G. Beck und J.K. Thomas, Chem. Phys. Letters 13, 295 (1972).
- [65] M. Ottolenghi, Chem. Phys. Letters 12, 339 (1971).
- [66] J.-L. Metzger und H. Labhart, Chem. Phys. 7, 150 (1975).
- [67] C.A. Parker, C.G. Hatchard und T.A. Joyce, J. Mol. Spectr. 14, 311 (1964).
- [68] K. Kichuchi, H. Kokubin und M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 1545 (1968).
- [69] F. Tfibel und L. Lindquist, Chem. Phys. 10, 471 (1975).
- [70] H. Staerk, J. Luminescence 11, 413 (1976).
- [71] A. Adamczyk und F. Wilkinson, "Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting", D.L. Horrock and C.T. Peng, Eds., Academic Press, New York, 1971, S. 223.
- [72] D.N. Dempster, T. Morrow und M.F. Quinn, J. Photochem. 2, 329 (1974).
- [73] J.G. Calvert und J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry", John Wiley & Sons, New York, 1967, S. 515 ff.
- [74] C.A. Parker, C.G. Hatchard und T.A. Joyce, The Analyst 90, 1 (1965).
- [75] Ref. [25], S. 452, 391, 467.
- [76] C.A. Parker und C.G. Hatchard, Photochem. and Photobiol. 5, 699 (1966).
- [77] S. Nordin und R.L. Strong, Chem. Phys. Letters 2, 429 (1968).
- [78] Ref. [25], S. 114 ff.

- [79] E. Kamke, "Differentialgleichungen", Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1961, S. 141 und 148 ff.

Anhang: Literatur zur Durbin-Watson-Statistik

- [1] J. Durbin und G.S. Watson, Biometrika 37, 409 (1950).
[2] J. Durbin und G.S. Watson, Biometrika 38, 159 (1951).
[3] G.K. Bhattacharyya und R.A. Johnson, "Statistical Concepts and Methods", John Wiley, New York, 1977, S. 344.
[4] T. Yamane, "Statistics, An Introductory Analysis", Harper and Row, New York, 1964, S. 894.

LEBENS LAUF

Am 26. Juli 1942 wurde ich, Hans Bernhard, Bürger von Zürich und Pfungen (Kt. Zürich), in Zürich geboren. Nach der Primar- und der Sekundarschule besuchte ich während vier Jahren in der Filiale Oerlikon das Kantonale Unterseminar Küsnacht und anschliessend das Kantonale Oberseminar Zürich, das ich im Frühjahr 1963 mit dem Fähigkeitszeugnis für Primarlehrer abschloss. Nach fünfeinhalbjähriger Tätigkeit als Primarlehrer, während denen ich das Wählbarkeitszeugnis für Primarlehrer erhielt, immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich für das Hauptfach Chemie. Am 10. Juli 1975 erlangte ich das Diplom als Naturwissenschaftler mit dem Hauptfach Physikalische Chemie. Anschliessend arbeitete ich als Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich, wo unter der Leitung von Prof. Dr. H. Labhart und nach seinem Tod von Prof. Dr. H. Fischer die vorliegende Arbeit entstand.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Übungen, Praktika und Kurse bei folgenden Dozenten und Lehrbeauftragten:

K. Bauknecht, J. Biegert, A. Biener, E. Brun, P.S. Chen, H.R. Christen, D. Cowley, A. Dreiding, C.H. Eugster, H. Fischer, J.R. Günter, E. Hadorn, H.J. Hediger, H. Heimgartner, W. Heinzelmann, M. Hesse, H. Labhart, K. de Lorenzo, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Oswald, W. von Philipsborn, H. Schmid, D. Schwarz, E. Spalinger, Th. Stalder, H. Staub, B. Thueler, G. Wagnière, B. van der Waerden, F. Waldner, H. Werner, O. Woodtli, A. Wyttenbach.

